THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS VI

par

Shawqi AL-DALLAL

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

PROPRIETES ELECTRIQUES, PHOTOCONDUCTIVITE ET PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORÉ PREPARÉ PAR DECHARGE LUMINESCENTE.

SOUTENUE LE 29 AVRIL 1982 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.UEBERSFELD.....Président

M.BALKANSKI.....
P.BARUCH.....
I.SOLOMON..... } Examinateurs
B.BOURDON.....
J.CHEVALLIER.....

UNIV. LIBRARY

THESE DE DOCTORAT D'ETAT

ès Sciences Physiques

présentée à

L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE PARIS VI

par

Shawqi AL-DALLAL

pour obtenir

le grade de DOCTEUR ES SCIENCES

PROPRIETES ELECTRIQUES, PHOTOCONDUCTIVITE ET PHOTOLUMINESCENCE DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORÉ PREPARÉ PAR DECHARGE LUMINESCENTE.

SOUTENUE LE 29 AVRIL 1982 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. UEBERSFELD ..... Président

M. BALKANSKI
P. BARUCH
I. SOLOMON
B. BOURDON
J. CHEVALLIER
} Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0002

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physique des Solides du C.N.R.S. à Bellevue. J'adresse mes remerciements à Monsieur Y. Marfaing, son Directeur, pour m'y avoir accueilli et m'avoir consacré de son temps à des discussions fructueuses.

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur J. Uebersfeld, Professeur à l'Université PARIS VI, Président du Jury, à Monsieur M. Balkanski, Professeur à l'Université PARIS VI, à Monsieur P. Baruch, Professeur à l'Université PARIS VII, à Monsieur I. Solomon, Directeur de recherche à l'Ecole Polytechnique, à Monsieur B. Bourdon, Ingénieur à C.G.E. qui ont bien voulu juger ce travail.

Tout particulièrement, j'adresse mes remerciements à Monsieur J. Chevallier, Responsable de l'équipe de métallurgie et de luminescence au laboratoire de Physique des Solides, qui a assuré la direction de ce travail avec une disponibilité constante. Ses conseils efficaces ont permis le bon déroulement de cette étude.

Les expériences de résonance paramagnétique électronique ont été réalisées par l'équipe de D. Kaplan au Laboratoire Central de Recherche de la THOMSON-CSF à Corbeville. Je tiens à lui adresser mes sincères remerciements pour la réalisation des mesures et les discussions scientifiques qui ont enrichi mon travail.

Ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le concours important des ingénieurs, techniciens et secrétaires qui m'ont aidé pendant cette thèse. Je remercie, tout particulièrement, Monsieur J. Bourneix pour l'élaboration des couches, Madame M. Rommeluere pour le dosage du chlore par Microsonde Electronique, Messieurs J.C. Guillaume, J.F. Rommeluere et G. Chautard pour leur disponibilité et leur participation technique.

Je tiens à remercier Monsieur G. Cohen-Solal qui m'a offert spontanément la possibilité d'effectuer les mesures de photoconductivité dans son laboratoire.

Les résultats du spectre de transmission dans l'infrarouge ont été effectués en relation étroite avec S. Kalem qui est à l'origine de l'apport essentiel dans ce domaine. Je le remercie vivement pour sa collaboration.

Monsieur Boulitrop, du LETI, avec lequel j'ai eu beaucoup d'entretiens, m'a permis d'éclairer certains points de mon travail en luminescence : ce me fut très utile et je le remercie sincèrement.

Une partie du matériel nécessaire à l'élaboration de nos échantillons nous a été prêté par Monsieur C. Sella du Laboratoire de Physique des Matériaux à Bellevue. Je tiens à le remercier vivement, ses conseils nous ont été également utiles.

Le travail de frappe et la disponibilité de Madame M. Douté ont été indispensables pour la transcription du manuscrit : je l'en remercie très vivement.

Je n'oublie pas enfin, que ces recherches ont été effectuées au sein d'une équipe où règne un climat accueillant ; je remercie donc toutes les personnes de cette équipe et souhaite longue vie à leur travail scientifique.

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : PREPARATION ET PROPRIETES VIBRATIONNELLES
DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORE 4

CHAPITRE II : PROPRIETE DE TRANSPORT DE a-SiHCl 36

CHAPITRE III : PROPRIETES OPTIQUES, PHOTOCONDUCTIVITE
ET CINETIQUE DE RECOMBINAISON DANS
a-SiHCl 101

CHAPITRE IV : PHOTOLUMINESCENCE DE a-SiHCl 152

CONCLUSION 205

LEGENDES DES FIGURES 209

BIBLIOGRAPHIE 215

INTRODUCTION

Les progrès immenses réalisés ces dernières années dans le domaine des semiconducteurs cristallins sont une conséquence directe de la connaissance approfondie des propriétés physiques et du contrôle métallurgique de ces matériaux. La compréhension des concepts fondamentaux sur la structure électronique des semiconducteurs amorphes offrent de nouveaux horizons pour de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'énergie solaire.

Parmi tous les matériaux amorphes, le silicium amorphe a été le plus étudié ces dernières années. Le silicium amorphe pur (a-Si) contient une densité importante de liaisons pendantes comme il le montrent par les mesures de résonance paramagnétique électronique. Ces liaisons pendantes créent des densités importantes de défauts dans la bande interdite et jouent le rôle de centres de recombinaison non radiative,d'où l'absence de photoconductivité et de photoluminescence dans ce matériau.

Pour obtenir du silicium amorphe d'une qualité électronique meilleure, il fallait satisfaire d'abord les liaisons pendantes. L'hydrogène est l'un des atomes le mieux adapté pour accomplir cette tâche. D'autres atomes comme l'oxygène, l'azote et les halogènes sont aussi des candidats possibles pour le processus de passivation.

A cause de son application potentielle dans les photopiles solaires, le silicium amorphe hydrogéné (a-SiH) a reçu ces dernières années une attention particulière. Il est bien établi à présent que l'hydrogène compense les liaisons coupées, Brodsky et al. (1977). Cette compensation conduit à une diminution importante de la densité d'états dans la bande interdite et, par conséquent, à l'apparition de photoconductivité, de photoluminescence et à la possibilite de changer la position du niveau de Fermi en dopant le matériau pour obtenir des jonctions p-n, Loveland et al. (1973/1974), Engmann et Fischer (1974 a, b), Spear et al. (1976).

Plus récemment, plusieurs groupes ont préparé du silicium amorphe hydrogéné et fluoré (a-SiHF) par décharge luminescente, Konagai et al. (1980), Matsumura et al. (1980), Fang et al. (1980).

Ces auteurs ont montré que le fluor compense les liaisons insatisfaites comme le fait l'hydrogène.

Tsu et al. (1980) ont obtenu une phase polycristalline dans ce matériau. D'autre part, Madan et al. (1979, 1980) ont montré que le dopage s'effectue d'une façon plus efficace dans a-SiHF que dans a-SiH. De plus, la stabilité thermique de a-SiHF est meilleure que celle de a-SiH à cause de la plus grande énergie de liaison du Si-F (135 Kcal/mole) par rapport à Si-H (77.7 Kcal/mole). Les avantages de ce matériau hydrogéné et fluoré ont été démontrés dans la réalisation de structures MIS particulièrement performantes, à savoir des rendements de conversion photovoltaïque de 6.3 % sous un éclairement AM1, Madan et al. (1980).

Le chlore peut offrir aussi des possibilités intéressantes. La liaison Si-Cl est de 91 Kcal/mole. Elle est plus forte que la liaison SiH. De plus le $SiCl_4$ utilisé comme matériau de départ dans la préparation du silicium amorphe hydrogéné et chloré (a-SiHCl) est plus pur que le SiF_4 utilisé pour la préparation de a-SiHF.

Les travaux publiés sur a-SiHCl sont très peu nombreux, Plättner, et al. (1979), Bruno et al. (1980). D'autre part, ces travaux ne montrent aucune différence entre le a-SiH et a-SiHCl et le rôle de chlore n'est pas encore établi. Dans ce travail nous nous sommes proposés d'étudier les propriétés électriques et optiques de ce matériau afin d'établir le rôle du chlore.

Dans la première partie de ce travail nous décrirons la méthode de préparation du a-SiHCl et nous déterminerons la quantité de chlore et d'hydrogène dans nos échantillons. Nous présenterons ensuite une étude détaillée du spectre d'absorption infrarouge.

Dans une deuxième partie nous présenterons les concepts fondamentaux sur lesquels repose actuellement notre connaissance de la structure de bande. Cette introduction nous servira à mieux développer les discussions tout au long des chapitres. Nous présenterons ensuite, dans ce chapitre, une étude détaillée des propriétés de transport dans a-SiHCl pour des échantillons préparés dans des conditions d'élaboration différentes. Nous essaierons ensuite de corréler les résultats de cette

étude avec le spectre d'absorption infrarouge.

Dans le troisième chapitre nous étudierons l'absorption optique, la photoconductivité et la cinétique de recombinaison dans ce matériau et nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus dans a-SiH.

La luminescence du silicium amorphe a toujours été un sujet de controverse. Nous consacrerons la dernière partie à une étude détaillée de luminescence dans notre matériau. Nous comparerons dans ce chapitre nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus dans a-SiH. Nous présenterons ensuite un modèle de luminescence et nous discuterons nos résultats expérimentaux en nous basant sur ce modèle.

Une partie des principaux résultats de ce travail a été publié ou présenté aux colloques nationaux et conférences internationales :

- Propriétés électriques et optiques de a-SiHCl, Grande Motte (1981).

- Infrared vibrational spectra of chlorinated and hydrogenated amorphous silicon. 9th. Int. Conf. on Amorph. and Liquid semiconductors, J. de Phys. 42, C4, 361 (1981).

- Optical and electrical properties of chlorinated and hydrogenated amorphous silicon prepared by glow discharge, J. Non Cryst. Solids (1982) (à paraître).

- Correlation between electrical and vibrational properties of chlorinated and hydrogenated amorphous silicon prepared by glow discharge, 5th. Conf. on Non Crystalline Solids, Montpellier (1982).

A paraître : - Electrical properties of a SiHCl.
- Recombinaison Kinetics in a-SiHCl.
- Photolumescence of a-SiHCl.

C H A P I T R E I

PREPARATION ET PROPRIETES VIBRATIONNELLES

DU SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORE .

INTRODUCTION. 6

1.1. PREPARATION DES COUCHES DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORE (a-SiHCl) 8

1.2. DIFFRACTION PAR RAYON X 10

1.3. DOSAGE DE CHLORE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE 11

1.4. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE SPINS AVEC LA PUISSANCE R.F. DELIVREE AU PLASMA 13

1.5. SPECTRE DE TRANSMISSION DANS L'INFRAROUGE 14

1.5.1.) Evolution du spectre infrarouge en fonction de la puissance délivrée par le plasma 14

1.5.2.) Evolution du spectre infrarouge en fonction de la température du recuit 16

1.5.3.) Identification des modes de vibration dans a-SiHCl 19

1.5.3.1.) Mode de vibration de l'hydrogène lié 19

1.5.3.1.a.) Mode d'élongation (Stretching)

1.5.3.1.b.) Mode de cisaillement (Bending)

1.5.3.1.c.) Mode de bascule (Wagging)

1.5.3.2. Mode de vibration de chlore lié 24

1.5.3.2.a.) Origine de la bande située à 545 cm^{-1}

1.5.3.2.b.) Origine de la bande située à 740 cm^{-1}

1.5.3.2.c.) Origine de la bande située à 795 cm^{-1}

1.5.3.2.d.) Existence simultanée des bandes situées à 866 cm^{-1} et 935 cm^{-1}

1.5.3.2.e.) Origine de la bande située à 608 cm^{-1}

1.5.3.2.f.) Origine de la bande située à 510 cm^{-1}

1.5.3.2.g.) Origine de la bande située à 490 cm^{-1}

1.6. DOSAGE DE L'HYDROGENE LIE 31

1.7. DOSAGE DE CHLORE LIE 32

1.8. CONCLUSION. 33

INTRODUCTION.

Plusieurs méthodes sont susceptibles d'être utilisées pour la fabrication du silicium amorphe hydrogéné et chloré (a-SiHCl). La décharge luminescente est une des méthodes les plus adéquates et efficaces pour la preparation de couches homogènes et ayant une densité de défauts relativement faibles. Dans la première partie de ce chapitre, nous décrirons la préparation de nos couches (a-SiHCl) par la méthode de décharge luminescente. Nous caractériserons ensuite certaines propriétés de ces couches ; à savoir leur amorphicité : la quantité de chlore incorporée dans le matériau et la densité de spins.

Il est bien admis, à présent, que l'incorporation de l'hydrogène et du fluor dans le silicium amorphe réduit considérablement la densité de défauts électriquement actifs dans la bande interdite. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous nous poserons la question de savoir si le chlore peut être lui aussi incorporé activement dans la matrice. Pour déterminer si le chlore est liée à matrice et pour connaître son rôle éventuel sur la passivation de liaisons pendantes, nous étudierons, d'une façon détaillée, les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons préparés à des puissances différentes de plasma.

L'évolution du spectre d'absorption infrarouge, en fonction de la puissance délivrée au plasma et de la température de recuit, pourrait fournir des informations très utiles pour l'identification des différentes bandes du spectre d'absorption. Les résultats de cette approche seront présentés et discutés tout au long du chapitre.

Le dosage de l'hydrogène lié par les méthodes classiques, telles que le dosage par microsonde électronique ou la microsonde ionique (SIMS) est difficile vue la faible masse de l'atome de l'hydrogène. Par contre, ces méthodes sont applicables, comme nous le verrons, pour le dosage du chlore. La quantité d'hydrogène dans le matériau

peut être déterminée soit par réaction nucléaire, soit à partir des spectres infrarouges. Nous présenterons à la fin de ce chapitre le résultat de dosage de l'hydrogène lié et du chlore lié par cette dernière méthode.

1.1. PREPARATION DES COUCHES DE SILICIUM AMORPHE HYDROGENE ET CHLORE (aSiHCl) :

On distingue généralement deux sortes de silicium amorphe. La première est le silicium amorphe pur (a-Si) préparé par évaporation, ou pulvérisation. La deuxième sorte est le silicium amorphe hydrogéné et/ou halogéné préparé par la méthode de décharge luminescente ou par pulvérisation réactive dans une atmosphère d'hydrogène.

Les propriétés électriques et optiques de ces deux matériaux sont différentes. Le silicium amorphe pur (a-Si) est caractérisé par une forte densité de liaisons non satisfaites paramagnétiques (de l'ordre de $10^{20}/cm^3$) comme le montrent les mesures de résonance paramagnétique électronique (R.P.E.), Brodsky et Title (1969) et par susceptibilité magnétique, Hudgens (1976), Fritzche et Hudgas (1976). Ces liaisons non satisfaites sont probablement associées à des complexes multilacunes, Spear (1974), Brodsky et Title (1976).

Les couches de silicium amorphe préparées par décharge luminescente ou pulvérisation réactive dans l'hydrogène possèdent, par contre, une densité de liaisons non satisfaites paramagnétiques considérablement plus faible, Hudgens (1976), Connel et Pawlik (1976), Spear (1976). Dans certains cas, cette densité est inférieure à 5×10^{15} cm^{-1}, Street (1981). Il est bien établi, désormais, que dans ce matériau des atomes d'hydrogène saturent les liaisons insatisfaites.

La méthode de décharge luminescente étant plus souple et plus aisément adaptable à la réception d'un plasma à base de chlore, nous avons opté pour cette méthode de décharge luminescente. La figure (1.1.) illustre le schéma général de l'appareillage.

Nous avons déposé des couches de a-SiHCl sur différents types de substrat :

Corning glass 7059 (poli et dépoli),
saphir,
silicium cristallin,
métaux : molybdène.

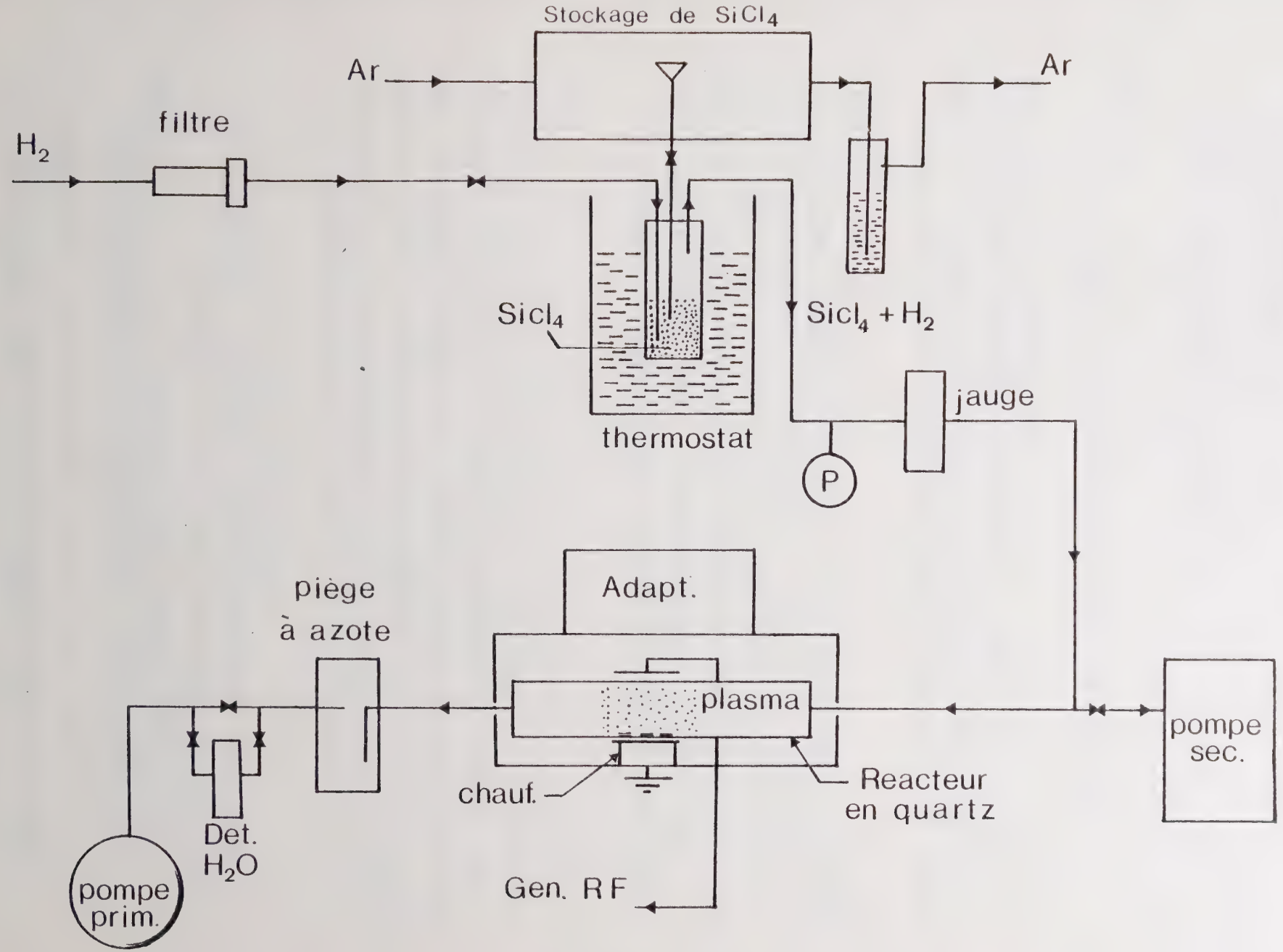

Stockage de $SiCl_4$
Ar
Ar
filtre
H_2
$Sicl_4$
$Sicl_4 + H_2$
thermostat
jauge
P
piège
à azote
Adapt.
plasma
chauf.
Reacteur
en quartz
pompe
sec.
Det.
H_2O
pompe
prim.
Gen. RF

Fig (1.1)

- Pour éviter toute contamination avec l'oxygène, le remplissage du récipient de $SiCl_4$ s'effectue sous atmosphère d'Argon, tandis que tout le système est maintenu sous vide secondaire jusqu'à ce que le détecteur de vapeur d'eau indique une teneur en vapeur d'eau inférieure à 1 ppm. Pour plus de précaution, nous avons maintenu tout le circuit de gaz isolé de l'atmosphère d'une façon permanente.

- L'hydrogène est filtré d'abord par une cellule à palladium ou un filtre oxysorbe. L'hydrogène purifié passe ensuite dans un récipient contenant du $SiCl_4$ en phase liquide maintenu à + 4° C dans un thermostat.

- Le mélange ($SiCl_4$ + H_2) passe ensuite dans le réacteur où, grâce à un système capacitif, une puissance radiofréquence (13.56 MHz) est fournie au mélange gazeux.

- Les substrats sont chauffés par un chauffage extérieur à 280° C environ.

- Les molécules non décomposées sont piégées après le réacteur par un piège à azote liquide afin de ne pas contaminer la pompe chimique à la sortie du système.

Nous avons travaillé à une pression totale du mélange de 0.5 torr et un rapport de pression partielle $P(SiCl_4)/P(H_2)$ égal à 1/8. Nous avons varié la puissance délivrée par le plasma entre 5 et 40 W tandis que les échantillons ont été maintenus à une température constante de 280° C. A 10 W, la densité de puissance est de 0.3 watt/cm^2. Le flux est typiquement de l'ordre de 85 ssc/s.Dans ces conditions, le taux de croissance est de l'ordre de 4 $\AA$/s. L'épaisseur des couches varie entre 1 et 3 μm suivant la vitesse de croissance et la durée du dépôt.

1.2. DIFFRACTION PAR RAYON X.

Nous avons effectué des mesures de diffraction par rayon "X" pour vérifier l'amorphicité de nos couches. La bande de diffraction principale est centrée sur le pic (111) du silicium cristallin avec une largeur de spectre de $\Delta(2\theta) = 4°$. . D'autre part, nous avons confirmé ce résultat par effet Raman.

On note que Bruno et al. (1980) ont obtenu pour des couches de SiHCl déposées à 250° C une largeur à mi-hauteur (2θ) de l'ordre de 1.6° qui est plus significatif d'un mélange d'une phase amorphe avec une autre polycristalline. La structure polycristalline de leur couche a été confirmée par le front d'absorption moins raide et aussi par la résistivité relativement faible ($\rho \simeq 10^5$ Ω . cm).

1.3. DOSAGE DE CHLORE PAR MICROSONDE ELECTRONIQUE.

Nous avons mesuré la concentration de chlore dans nos échantillons par microsonde électronique. Pour réaliser ce dosage, on utilise trois échantillons témoins comme références : NaCl pour le chlore, Si pur pour le silicium et SiO_2 pour l'oxygène. Les échantillons et les témoins sont placés sur le même support et une couche de Ni de 30 Å d'épaisseur est ensuite déposée sur l'ensemble des échantillons pour faciliter l'écoulement des charges électriques. L'excitation est assurée par un faisceau d'électrons accélérés sous 5 KV. Le rayonnement "X" caractéristique de chaque élément est compté sur le témoin et ensuite sur l'échantillon. Le rapport de deux comptages donne la concentration massique sans correction de l'élément dans l'échantillon. Cette concentration affectée de la correction ZAF (correction de ralentissement et rétrodiffusion Z, d'absorption A et de fluorescence F), conduit à la concentration massique réelle de l'élément dans l'échantillon. Le résultat de ces mesures montre que la concentration en oxygène dans nos échantillons est inférieure à 0.5 %, limite de détectabilité de l'oxygène par microsonde électronique. Ce résultat a été confirmé par les mesures de transmission dans l'infrarouge. Ceci se traduit par l'absence de la bande caractéristique de l'oxygène située à 1100 cm^{-1}.

La concentration en chlore, d'autre part, est typiquement de 6 %. La répartition de chlore sur la surface est relativement homogène. Sur le tableau (1.1.) on montre le résultat typique de la concentration de chlore et de l'oxygène, pour deux échantillons, en différents endroits de la couche.

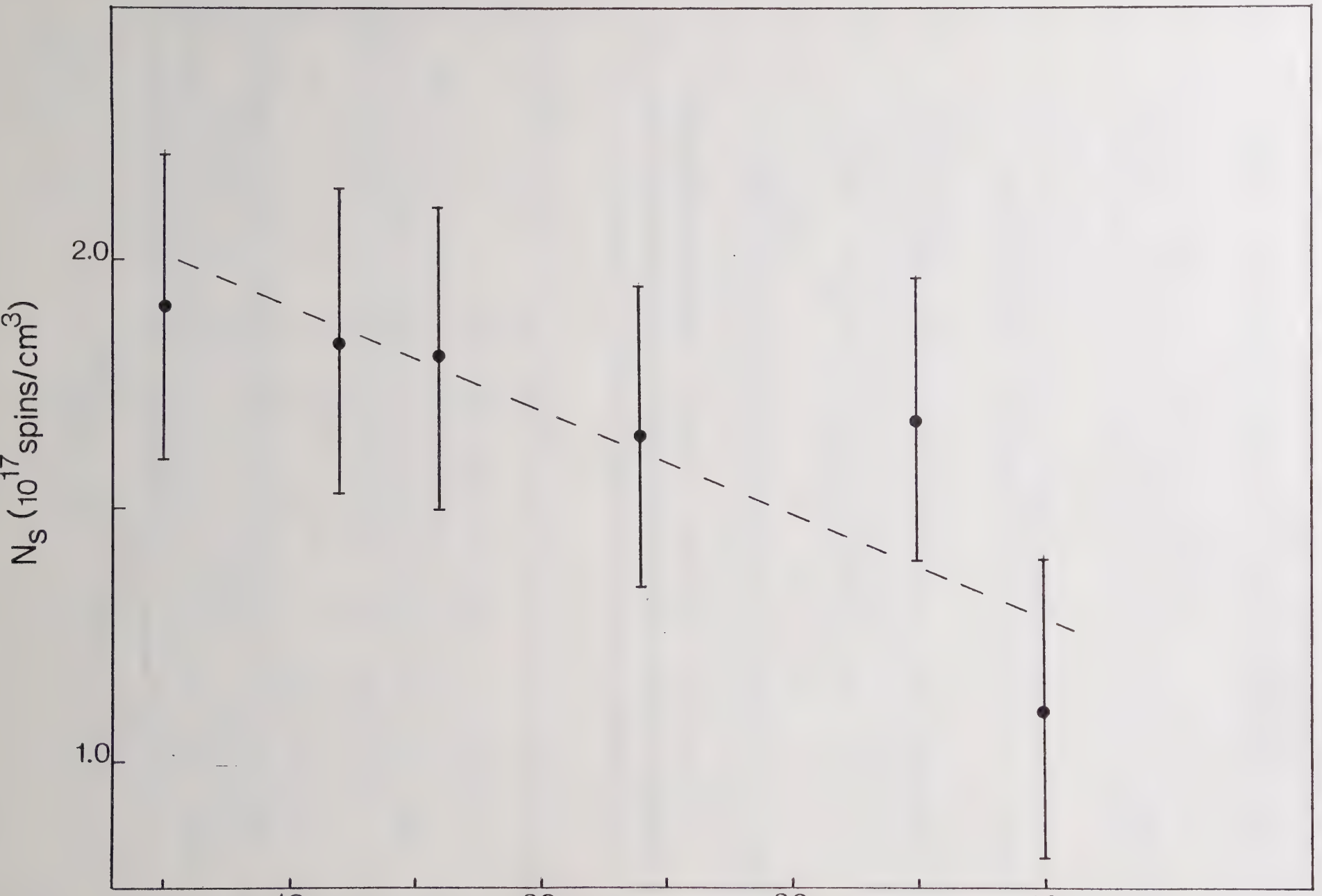


Fig. (1.2)

TABLEAU (1.1.)

Echantillon	Puissance (W)	% Cl	% Si	% O	Tot.
141	10	5.0 5.2 5.6	94.7 94.5 94.4	0.3 0.3 0	
144	40	5.7 5.4 5.0	93.7 94.5 94.6	0.6 0.1 0.4	100 %

La teneur en oxygène reportée est une teneur maximum en raison des interférences entre l 'oxygène et le chlore, l'oxygène se trouvant dans le front du signal du chlore.

1.4. EVOLUTION DE LA CONCENTRATION DE SPINS AVEC LA PUISSANCE R.F. DELIVREE AU PLASMA.

Nous avons effectué des mesures de concentration de spins sur des échantillons préparés à des puissances comprises entre 5 et 40 watts. Les mesures ont été réalisées au laboratoire central de recherche de la C.S.F. à Corbeville, dans l'équipe de M. Kaplan.

Avant de procéder à ces mesures, nous avons vérifié que la plaquette de Si sur laquelle la couche est déposée n'a pas de spins aussi bien en surface qu'en volume.

D'autre part, nous avons observé une variation linéaire du nombre de spins en fonction de l'épaisseur de la couche.

Sur la Fig. (1.2.) nous montrons l'évolution de la concentration de spins en fonction de la puissance délivrée au plasma pour plusieurs échantillons. D'après cette Figure, le nombre de spins est typiquement de l'ordre de 10^{17} spins/cm^3 avec une légère diminution (d'un facteur 2) quand la puissance R.F. augmente.

1.5. SPECTRE DE TRANSMISSION DANS L'INFRAROUGE.

Nous avons étudié la transmission dans l'infrarouge de nos échantillons préparés à différentes puissances de plasma. Les couches ont été déposées sur des plaquettes de silicium cristallin polies optiquement et biseautées avec un angle de 30 minutes afin d'éliminer les interférences dues au substrat.

Sur la Figure (1.3.), nous présentons les spectres d'absorption infrarouge pour des échantillons préparés à différentes puissances de plasma. Pour obtenir ces spectres nous avons converti d'abord la transmission T en coefficient d'absorption d'après la relation :

$$T = (1 - R)^2 \, e^{-\alpha d} / (1 - R^2 e^{-2\alpha d}) \qquad (1.1.)$$

où α est le coefficient d'absorption, d l'épaisseur de la couche et R est la perte par réflexion multiple entre les interfaces. R est déterminé en posant $T = T_o = 0.54$ quand $\alpha = 0$. $T_o = 0.54$ est la transmission du substrat du silicium. L'équation (1.1.) s'écrit alors :

$$T = \frac{4 \, T_o^{\,2} \, e^{-\alpha d}}{(1 + T_o)^2 - (1 - T_o)^2 \, e^{-2\alpha d}} \qquad (1.2.)$$

L'équation (1.2.) peut être résolue pour α en terme de T :

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{T (1 - T_o)^2}{\left[4 \, T_o^{\,4} + T^2 (1 - T_o^{\,2})^2 \right]^{1/2} - 2 \, T_o^{\,2}} \right] \qquad (1.3.)$$

Avant d'identifier les différentes bandes du spectre infrarouge, nous allons présenter d'abord leur évolution en fonction de la puissance délivrée par le plasma ainsi qu'en fonction de la température de recuit.

1.5.1. EVOLUTION DU SPECTRE INFRAROUGE EN FONCTION DE LA PUISSANCE DELIVREE PAR LE PLASMA.

La Figure (1.3.) montre le coefficient d'absorption en fonction

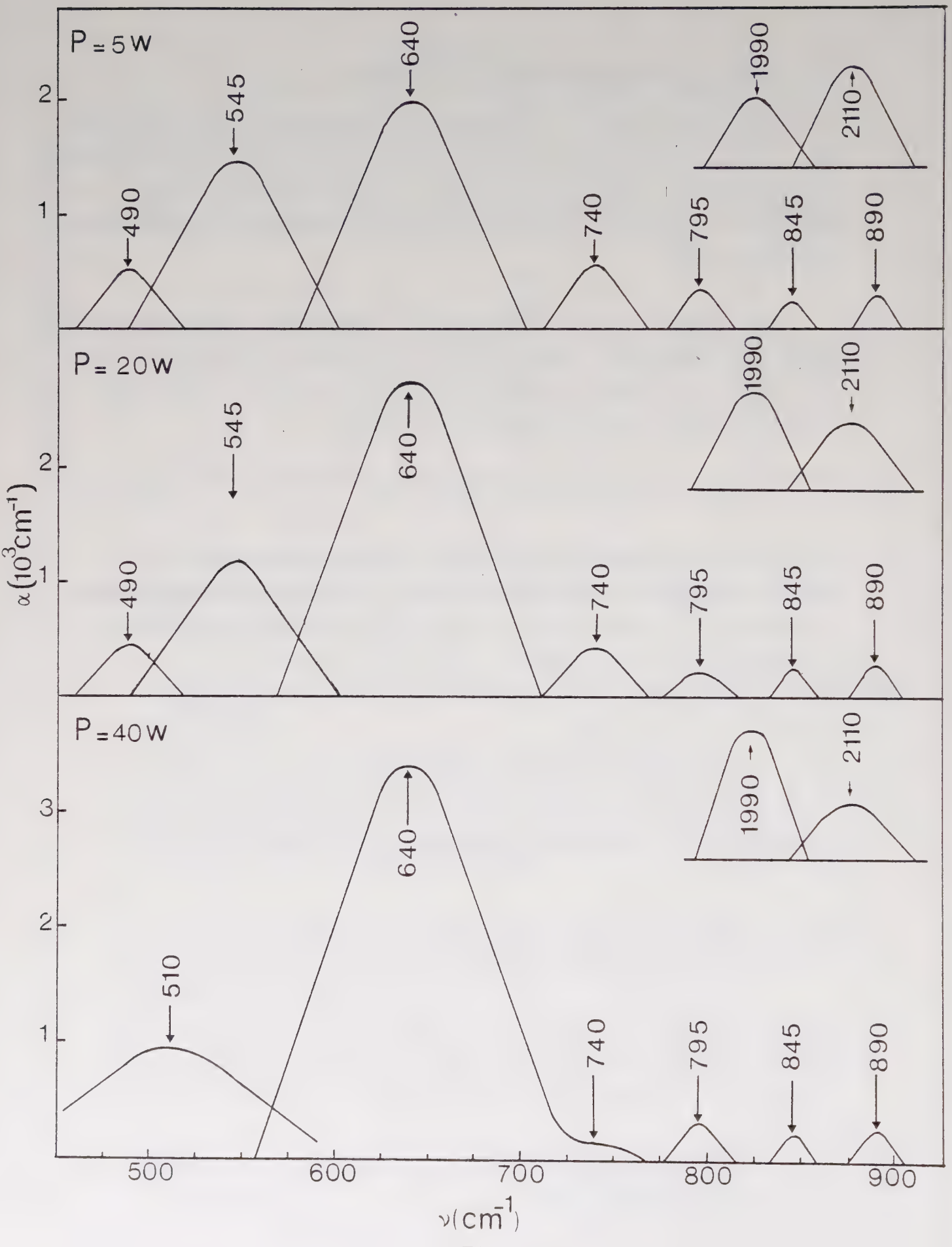

P = 5W
P = 20W
P = 40W
490
510
545
640
740
795
845
890
1990
2110
α(10³cm⁻¹)
ν(cm⁻¹)
500
600
700
800
900

Fig (1.3)

du nombre d'onde pour des échantillons a-SiHCl préparés à 5 W, 20 W et 40 W. On peut distinguer sur ces spectres les modes habituels dus à l'hydrogène et d'autres modes de vibration que nous avons associés à la présence de chlore. Nous discuterons les origines de ces modes plus loin. L'observation de la Figure (1.3.) montre que :

- L'intensité de la bande à 545 cm^{-1} varie peu entre 5 et 20 watts et disparait complètement quand la puissance délivrée par le plasma atteint 40 W. Elle est alors remplacée par une bande large située à 510 cm^{-1} environ.

- Une augmentation de l'intensité de la bande située à 640 cm^{-1}.

- Une diminution progressive de la bande à 740 cm^{-1}.

- Une augmentation du rapport des intensités relatives des bandes situées à 1990 cm^{-1} et à 2110 cm^{-1}.

Ces observations nous seront utiles pour mieux élucider la nature des différents modes de vibration.

1.5.2. EVOLUTION DU SPECTRE INFRAROUGE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE DU RECUIT.

Nous avons effectué une série de recuit thermique isochrone d'une durée de 30 minutes à des températures comprises entre 250 et 1000° C. L'évolution des différentes bandes du spectre infrarouge pour les échantillons préparés à basse puissance (5 W) et à haute puissance (40 W) est montrée sur les Figures (1.4.) et (1.5.). Sur ces figures on observe :

- Une diminution progressive de toutes les bandes du spectre.

- Un décalage de la bande à 545 cm^{-1}, Fig. (1.4.) vers les hautes fréquences.

- L'apparition de deux nouvelles bandes à 865 cm^{-1} et à 935 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de l'échantillon préparé à haute puissance (40 W), Fig.

- L'apparition d'une bande à 610 cm^{-1} pour les deux catégories

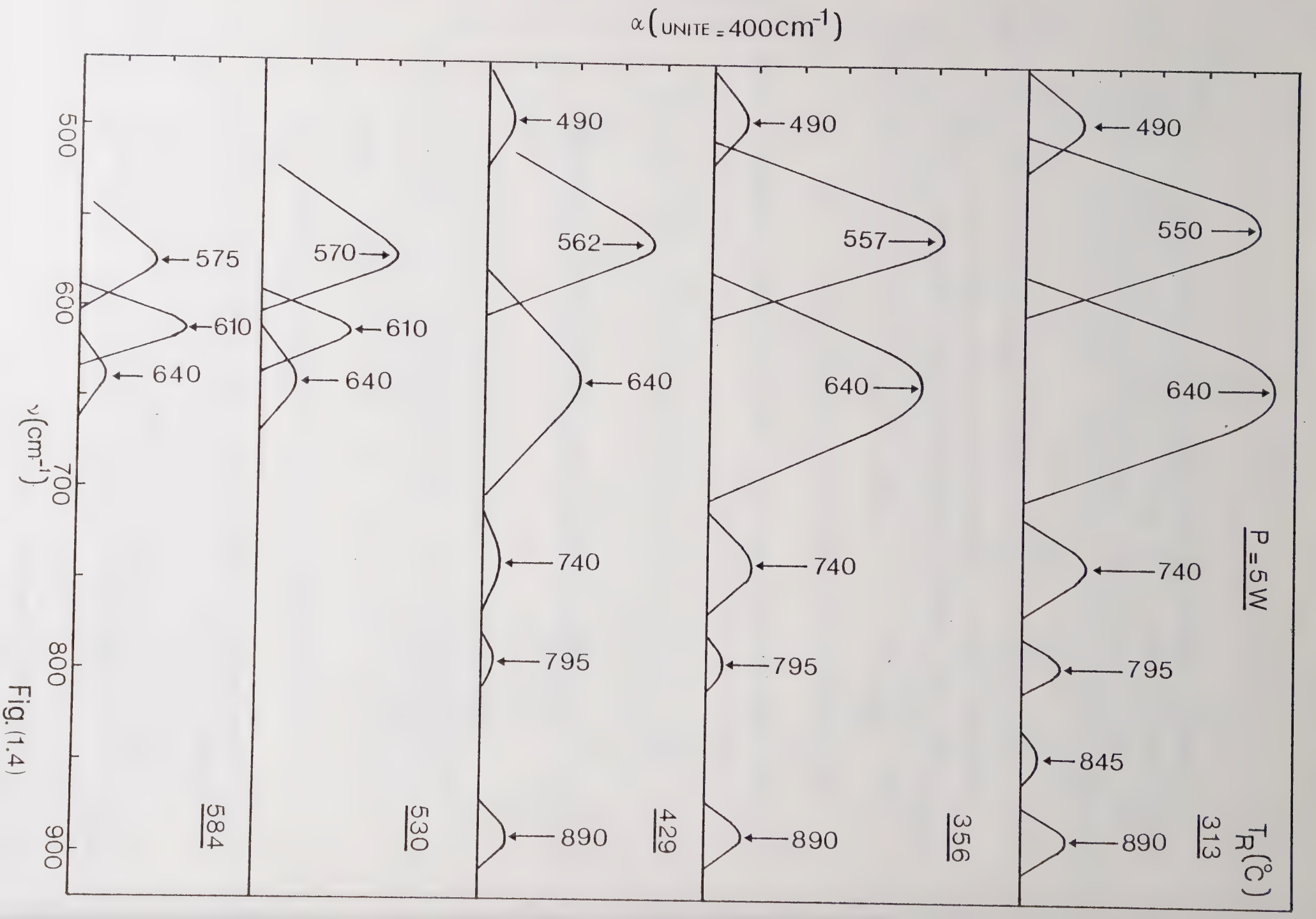

α (UNITE = 400cm⁻¹)
500
600
700
800
900
ν(cm⁻¹)
575
610
640
570
610
640
490
562
640
740
795
890
490
557
640
740
795
890
490
550
640
740
795
845
890
P=5W
T_R(°C)
584
530
429
356
313

Fig. (1.4)

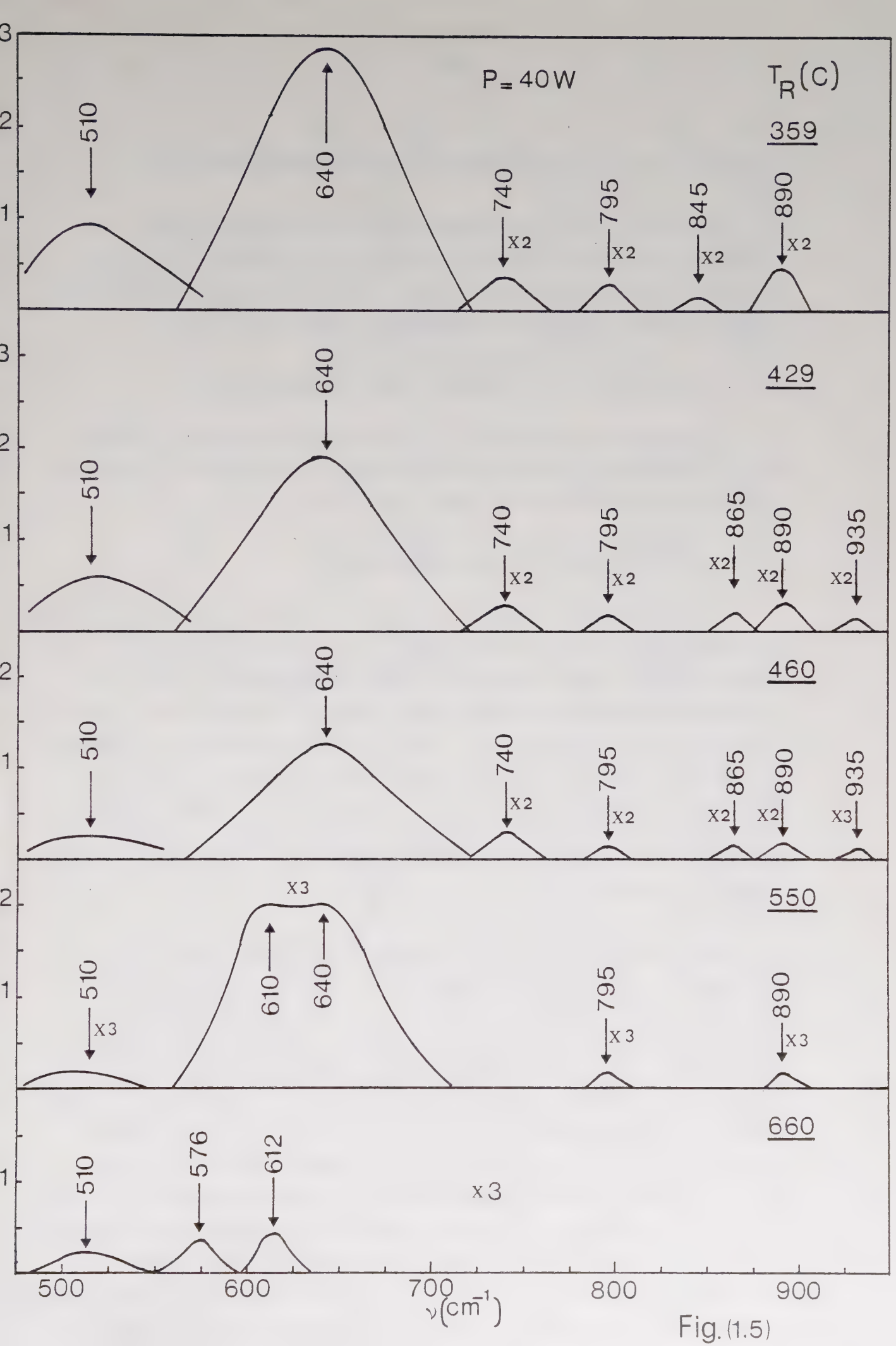

P = 40W
T_R(C)
359
510
640
740
x2
795
x2
845
x2
890
x2
429
510
640
740
x2
795
x2
865
x2
890
x2
935
x2
460
510
640
740
x2
795
x2
865
x2
890
x2
935
x3
550
x3
510
x3
610
640
795
x3
890
x3
660
510
576
612
x3
500
600
700
800
900
ν(cm⁻¹)

Fig. (1.5)

d'échantillons à des températures de recuit supérieures à 500° C.

D'autre part nous avons mesuré, par microsonde électronique, l'évolution de la teneur en chlore après chaque étape de recuit. Les résultats de ces mesures montrent que la quantité de chlore reste pratiquement constante jusqu'à des températures voisines de 800° C.

1.5.3. IDENTIFICATION DES MODES DE VIBRATION DANS a-SiHCl.

Nous étudions séparément ici les différents modes de vibration dus à l'hydrogène lié et au chlore lié. Dans cette étude nous tiendrons compte des observations faites aux § (1.5.1.) et (1.5.2.).

1.5.3.1. MODES DE VIBRATION DE L'HYDROGENE LIE.

Sur la Figure (1.6.) est illustrée la région du spectre approprié aux fréquences d'élongation "stretching", de cisaillement "bending" et de bascule "wagging" des liaisons Si-H. Nous allons essayer d'identifier les spectres de vibration de ces trois groupes de liaisons Si-H. L'identification que nous présentons ici repose sur la comparaison des fréquences des molécules (Si-H) avec celles des différents modes de vibration du spectre infrarouge de a-SiH. A cause de sa plus grande électronégativité, le chlore pourrait induire des effets de polarisation qui influenceraient légèrement les fréquences des différents modes de liaisons Si-H par rapport à leurs valeurs dans a-SiH.

Les configurations des trois groupes de mode de vibration Si-H d'élongation (ω^S), de cisaillement (ω^B) et de bascule ou rotation "rocking" (ω^W, ω^R) proposés par Brodsky (1977) sont illustrées sur la Figure (1.6.). Tandis qu'il existe un accord général quant à la nature de ces trois groupes, les détails de sous-structure des modes d'élongation et de cisaillement restent toujours l'objet de controverse considérable et de recherche, Brodsky et al. (1977), Lucovsky et al. (1979), Shanks et al. (1980). Pour identifier les modes ω^S, ω^B et ω^W, Brodsky et al. ont comparé les résultats d'absorption disponibles pour le silane SiH_4, disilane $(SiH_3)_2$, trisilane SiH_3-SiH_2-SiH , n-tetrasilane $(SiH_3$-$SiH_2)_2$ et iso-tetrasilane $(SiH_3)_3$-SiH avec les modes de vibration dans a-SiH. Plus récemment, Lucovsky et al. (1979), a proposé aussi l'existence de chaines $(SiH_2)_n$ pour rendre compte des spectres infrarouges dans le régime

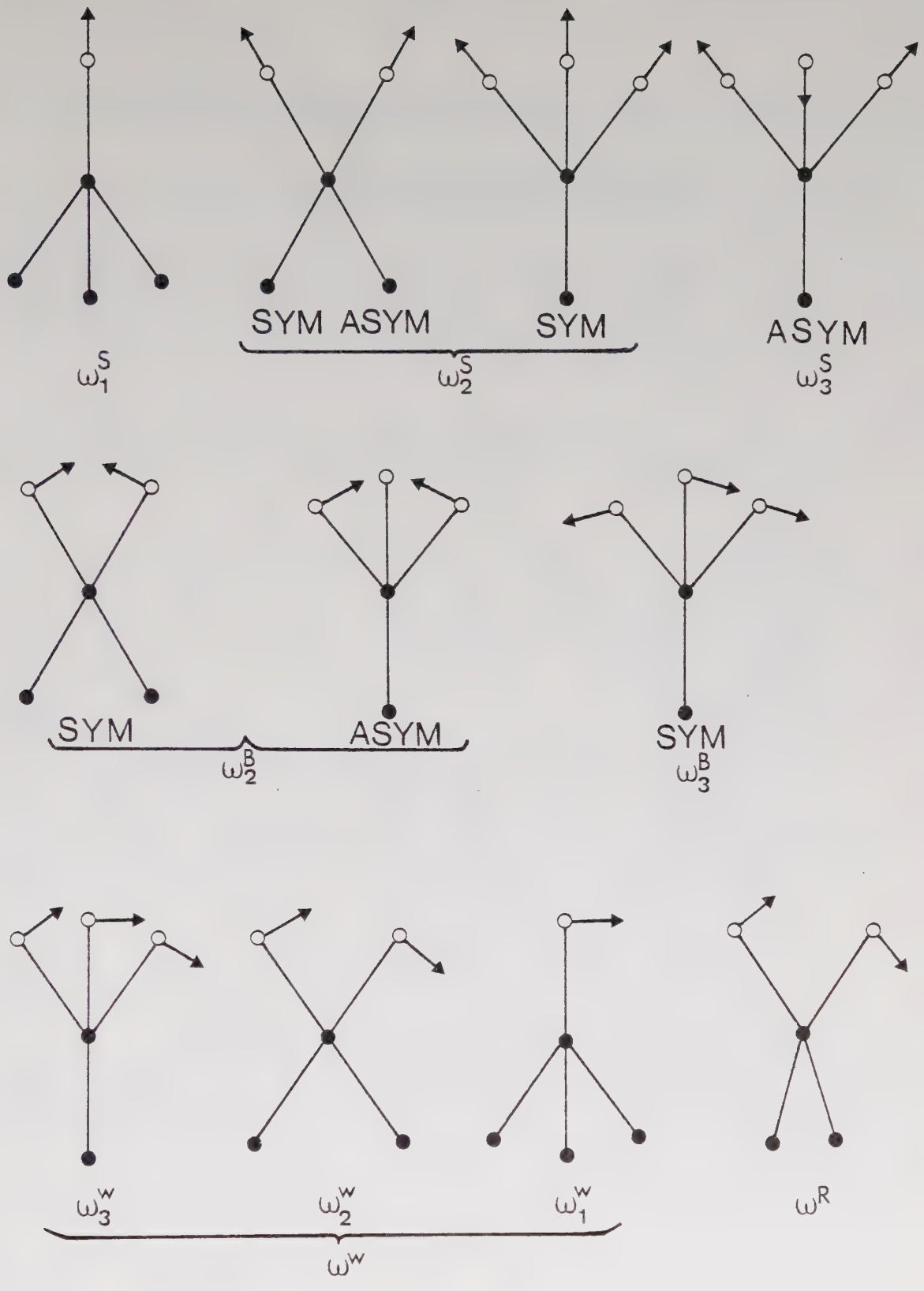


Fig. (1.6)

Mode de vibration des différentes espèce SiH proposés par BRODSKY (1977) dans a-Si H .

des modes d'élongation et de cisaillement.

1.5.3.1.a.) MODES D'ELONGATION (STRETCHING).

Dans nos échantillons la région 2000 cm^{-1} du spectre infrarouge fait apparaitre deux bandes d'absorption aux fréquences ω_1^s et ω_2^s situées respectivement à 1990 cm^{-1} et 2110 cm^{-1}, Fig. (1.3.).

Dans le silicium amorphe hydrogéné, la bande à 2000 cm^{-1} est associée au mode d'élongation de liaisons SiH isolées alors que la bande à 2100 a probablement plusieurs origines possibles. Shanks et al. (1980) ont observé, par exemple, que l'augmentation du rapport des intensités I (2100)/I (2000) ainsi que de l'intensité de la bande à 2000 cm^{-1} après recuit à différentes températures ne sont pas accompagnées d'une croissance des bandes de cisaillement associées aux espèces SiH_2. Il apparait donc qu'il existe un mode d'élongation à 2100 cm^{-1} non associé aux groupes SiH_2 et SiH_3. Nous observons aussi, dans notre cas, que la fréquence de la bande ω_2^s (2110 cm^{-1}) est légèrement décalée vers les hautes fréquences par rapport au mode d'élongation généralement observé entre 2090 et 2100 cm^{-1} dans a-SiH, Tsai et Fritzche (1979). Ce décalage pourrait être dû à un effet d'induction, causé par le chlore, sur les modes d'élongation de SiH dans le groupe ClSiH où le chlore et l'hydrogène compensent les liaisons non satisfaites du même atome du Si, Kalem et al. (1981), Chevallier et al. (1982). Une autre origine possible est la contribution d'espèces SiH_3 qui donnent, dans a-SiH, une bande d'absorption à 2120-2140 cm^{-1} : nous ne retiendrons pas cependant cette contribution en raison de la position des bandes de cisaillement observées et discutées au paragraphe suivant.

Nous proposons donc, en résumé, que le mode à 2110 cm^{-1} ait au moins deux origines distinctes les espèces SiH_2 et les espèces SiH pour lesquelles un atome de chlore est lié au même atome de silicium que l'hydrogène, Chevallier et al.(1982).

L'observation de la Figure (1.3.) montre, en outre, que dans les échantillons préparés à 5 Watts, la bande à 2110 cm^{-1} est plus intense que la bande à 1990 cm^{-1} contrairement aux échantillons préparés à 20 Watts et 40 Watts.

1.5.3.1.b.) MODES DE CISAILLEMENT (BENDING).

Les modes de cisaillement (ω^B) sont dûs aux forces opposant les changements d'angles entre les liaisons Si-H dans les groupes SiH_2, $(SiH_2)_n$ et SiH_3. Contrairement aux modes d'élongation et de bascule, les fréquences de cisaillement doivent être absentes si l'atome de silicium est lié à un seul atome d'hydrogène, i.e. dans le cas des groupes SiH isolés. Dans a-SiH, les modes de cisaillement des espèces $(SiH_2)_n$ sont à l'origine des bandes à 890 cm^{-1} et 845 cm^{-1} alors que les espèces SiH_2 isolés donnent naissance à un seul mode de cisaillement à 890 cm^{-1}. Dans le cas des espèces SiH_3, les modes de cisaillement sont situés à 907 cm^{-1} et 862 cm^{-1}

Dans nos échantillons, a-SiHCl, nous avons observé deux modes de cisaillement situés à 885 cm^{-1} et 845 cm^{-1} que nous attribuons aux espèces SiH_2et $(SiH_2)_n$. L'intensité de ces modes est relativement faible. Le rapport des fréquences ω_B et ω_B permet d'estimer la proportion relative des espèces SiH_2 et $(SiH_2)_n$. Le mode ω_B est à peine perceptible dans certains de nos échantillons, impliquant l'absence relative de $(SiH_2)_n$. D'autre part, nous n'avons pas observé de changement notable de l'intensité de ces deux modes lorsque la puissance de plasma varie entre 5 et 40 W, ce qui montre qu'elles sont insensibles à la puissance dans la gamme de variation des paramètres de croissance utilisée.

1.5.3.1.c.) MODE DE BASCULE (WAGGING).

La situation dans la région 600-700 cm^{-1} n'est pas aussi claire que celle présentée plus haut. En réalité, les fréquences ω_1^W, ω_2^W etω_3^W sont mélangées dans une seule bande. Brodsky et al. (1977), en analysant et comparant les fréquences des différentes molécules, ont proposé que la bande de bascule située à 640 cm^{-1} est composée des fréquences suivantes :

$$\left.\begin{array}{lll} \omega_3^W \simeq \omega_2^W \simeq 635\ cm^{-1} & (\omega_3^W \rightarrow SiH_3, \omega_2^W \rightarrow SiH_2) & \\ \omega_1^W \simeq 625\ cm^{-1} & (\omega_1^W \rightarrow SiH) & \\ \omega_2^R = 590\ cm^{-1} & (SiH_2) & \end{array}\right\} 640\ cm^{-1}$$

Le mode de rotation de $(SiH_2)_n$, a, lui aussi, une fréquence

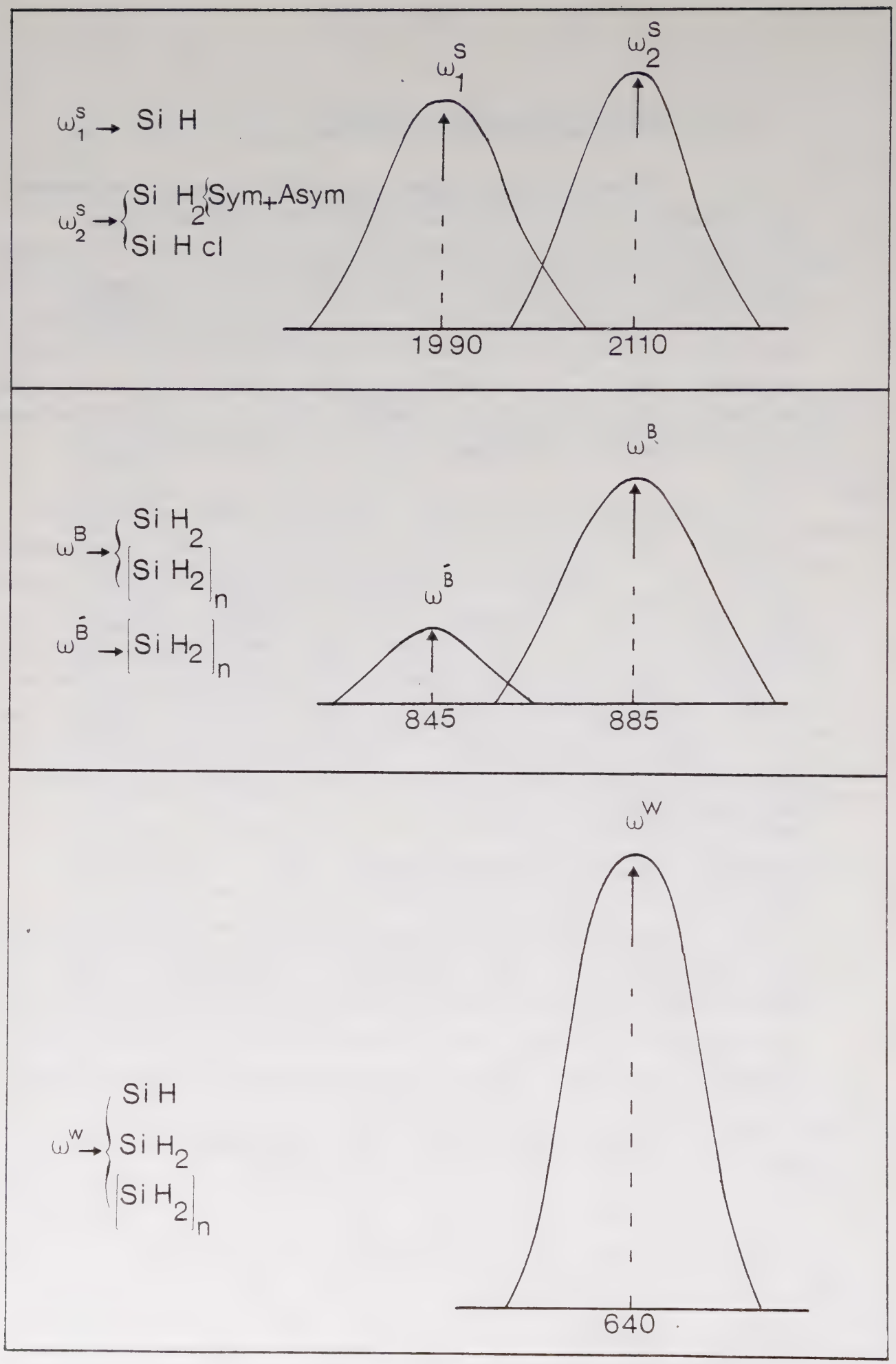

$\omega_1^s \rightarrow$ Si H
$\omega_2^s \rightarrow$ Si H_2 {Sym + Asym
Si H cl
ω_1^s
ω_2^s
1990
2110
$\omega^B \rightarrow$ Si H_2
$[Si\ H_2]_n$
$\omega^{B'} \rightarrow [Si\ H_2]_n$
ω^B
$\omega^{B'}$
845
885
$\omega^W \rightarrow$ Si H
Si H_2
$[Si\ H_2]_n$
ω^W
640

Fig. (1.7)

caractéristique au voisinage de 640 cm^{-1}. Dans nos échantillons, a-SiHCl, la bande des modes de bascule est située à 640 cm^{-1}. De plus, son intensité varie avec la puissance délivrée au plasma, Fig. (1.3.). Elle est environ deux fois plus intense dans les échantillons préparés à 40 W par rapport aux échantillons préparés à 5 W. Cette bande est, d'autre part, d'une importance déterminante pour l'estimation du pourcentage d'hydrogène lié dans nos échantillons, comme nous le verrons plus loin.

1.5.3.2. MODES DE VIBRATION DU CHLORE LIE.

En comparant le spectre infrarouge de a-SiHCl avec celui de a-SiH, on constate l'apparition de nouvelles bandes normalement absentes dans a-SiH. Ces bandes sont situées dans les régions 400 à 580 cm^{-1} et 700 à 800 cm^{-1}, Fig. (1.3.). Cette observation suggère que ces bandes sont induites par le chlore. Nous allons discuter ici les origines possibles de ces bandes.

1.5.3.2.a.) ORIGINE DE LA BANDE SITUEE A 545 cm^{-1}.

Les échantillons préparés de 5 à 20 watts sont caractérisés par une bande intense située à 545 cm^{-1}. Cette fréquence ne peut être attribuée au mode d'élongation de liaisons SiCl contenues dans des molécules SiH_3Cl dans la matrice qui se seraient incorporées lors de la préparation comme c'est le cas pour les molécules SiF_4 présentes dans a-SiHF, Fang et al. (1980). La fréquence d'élongation de liaison SiCl dans ce cas, est située à 550 cm^{-1} mais les fréquences symétriques et asymétriques de liaisons Si-H doivent apparaitre à 2200 cm^{-1} et 2195 cm^{-1} respectivement avec des intensités comparables. Puisque les bandes d'absorption correspondant à ces fréquences sont absentes dans nos couches, nous excluons l'existence de telles molécules dans la matrice.

La fréquence du mode d'élongation de SiCl pour une variété de composés contenant le radical SiCl varie de 621 cm^{-1} ($SiCl_4$) à 551 cm^{-1} (SiH_3Cl), Smith (1953).

Ces fréquences dépendent de plusieurs facteurs comme la masse réduite du système oscillatoire et de l'électronégativité des atomes aux groupes voisins, Kalem et al. (1981). Suivant l'approche de Lucovsky (1979)

développée pour les liaisons SiH dans a-SiH, nous avons établi pour le cas des molécules de chlorosilane et chlorohalosilane une corrélation entre les modes de fréquence d'élongation de liaison SiCl et la somme d'électronégativité comme définie par Sanderson (1960). Dans le groupe $Cl\text{-}Si(Si)_3$, l'électronégativité des trois atomes de silicium est égale à 7.86. Le mode d'élongation de SiCl dévrait être alors à 520 cm^{-1}, en bon accord avec la valeur de 508 cm^{-1} calculée par Lucovsky (1980, 1981).La bande à 545 cm^{-1} caractérise surtout les échantillons préparés à basse puissance. Nous n'écartons pas, cependant, la possibilité de son existence dans les échantillons préparés à haute puissance, mais dans ce cas, son intensité doit être très faible et elle serait masquée par d'autre mode de vibration dans cette région.

La courbe $\omega^s(SiCl) = f(\sum \text{électronégativité})$, nous a permis d'attribuer aussi les fréquences aux différentes espèces contenant du chlore. Les fréquences et les espèces correspondantes sont récapitulées dans le tableau (1.2.). Dans ce tableau, nous avons reporté aussi les précisions théoriques de Lucovsky.

La bande à 545 cm^{-1} présente dans les échantillons préparés en dessous de 20 watts est, d'après ce tableau, associée à des espèces dominantes du type SiH_2Cl, SiHCl ou $(SiCl_2)_n$.

Sous l'effet de recuit, Fig. (1.4.), cette bande diminue d'intensité mais beaucoup moins vite que la bande située à 640 cm^{-1} due aux modes wagging des espèces SiH. A des températures de recuit voisines de 340° C les deux bandes (545 et 640 cm^{-1}) ont la même intensité.

On observe, d'autre part, un décalage de la bande située à 545 cm^{-1} vers les hautes fréquences quand la température de recuit augmente, Fig. (1.4.). Sous l'effet de recuit la bande serait donc constituée d'espèces de plus en plus riches en chlore du type SiHClCl, SiClCl et SiClClCl, (voir Tableau 1.2.)

TABLEAU (1.2.)

	$\nu_s(SiCl) = f\left(\sum_j SR(R_j)\right)$ (Réf. Kalem, 1981)	Travaux théoriques de Lucovsky (1979)
SiCl	520 cm^{-1}	508 cm^{-1}
SiHCl	530 cm^{-1}	
SiH_2Cl	540 cm^{-1}	
$SiHCl_2$	510, 575 cm^{-1}	
$SiCl_2$	495, 570 cm^{-1}	500, 580 cm^{-1}
$SiCl_3$	460, 585 cm^{-1}	
$(SiCl_2)_n$	540, 600 cm^{-1}	545, 598 cm^{-1}

Fréquences des modes d'élongation des liaisons Si-Cl dans différentes espèces possibles contenant un ou plusieurs atomes de chlore et d'hydrogène.

1.5.3.2.b.) ORIGINE DE LA BANDE SITUEE A 740 cm^{-1}.

L'intensité de cette bande est beaucoup plus importante dans les échantillons préparés aux puissances inférieures à 20 watts que dans ceux préparés à haute puissance (40 W.), Fig. (1.3.). D'après la courbe $\omega^B(SiH) = f\left(\sum \text{électronégativité}\right)$, Chevallier et al. (1982) ont attribué la bande à 740 cm^{-1} aux vibrations du type cisaillement d'espèces SiH dans lesquelles un ou deux atomes de chlore sont attachés à l'atome de silicium qui vibre. Cette concentration vient du fait que cette bande se déplace vers les basses fréquences, lorsque l'hydrogène est remplacé par du deuterium. Sous l'effet de recuit il y a exodiffusion de l'hydrogène de la matrice et par conséquent diminution des espèces SiH_xCl_y qui donnent naissance à cette bande.

1.5.3.2.c.) ORIGINE DE LA BANDE SITUEE A 795 cm^{-1}.

D'après la Figure (1.3.), l'intensité de cette bande semble indépendante de la puissance de plasma. D'après la courbe $\omega^B = \sum$ électronégativité, cette bande serait due à des molécules telles que $SiHCl_3$ (mode SiH cisaill.)

1.5.3.2.d.) EXISTENCE SIMULTANEE DES BANDES SITUEES A 866 cm^{-1} ET A 935 cm^{-1}.

Ces deux bandes sont normalement absentes dans les échantillons non recuits quelle que soit la puissance de plasma. Elles apparaissent simultanément après recuit à 400° C environ dans les échantillons préparés à haute puissance, Fig. (1. 3.). Nous n'avons pas observé leur existence dans les échantillons préparés à basse puissance quelle que soit la température de recuit. Cette observation n'exclut pas, cependant, leur existence dans cette catégorie d'échantillons (basse puissance) mais avec une intensité très faible. En réalité, même dans la première catégorie d'échantillons (40 W), elles apparaissent avec une intensité relativement faible. La bande située à 935 cm^{-1} est encore plus faible que la bande située à 866 cm^{-1} (I_{933}/I_{866} = 0.5). Pour comprendre l'origine possible de ces bandes, nous avons comparé ces fréquences avec celles de la molécule SiH_2Cl_2, Hawking et Wilson (1953). D'après ces auteurs, la bande à 866 cm^{-1} correspond au mode rocking de (SiH_2) dans cette molécule. La bande située à 935 cm^{-1} correspond, elle, aux modes de cisaillement (SiH_2) de cette même molécule. Le rapport d'intensité de ces deux bandes dans nos échantillons est de l'ordre de 0.5, en bon accord avec les résultats de ces auteurs. On s'attend, dans ce cas, à observer les modes d'élongation correspondant à ces deux bandes. La bande SiH d'élongation à 2200 cm^{-1} est dix fois moins intense que la bande à 866 cm^{-1}. Il est normal alors de ne pas l'observer dans nos spectres. En conclusion ces deux bandes représentent :

866 cm^{-1}	SiH_2	Rotation de SiH_2Cl_2
935 cm^{-1}	SiH_2	Cisaill. de SiH_2Cl_2

1.5.3.2.e.) ORIGINE DE LA BANDE A 608 cm^{-1}.

Quand les échantillons préparés à basse puissance sont recuits à des températures supérieures à 400° C environ, une nouvelle bande apparait à 608 cm^{-1}. La croissance de cette bande quand la température de recuit augmente se produit au détriment de la bande située à 545 cm^{-1}. Cette bande augmente jusqu'à 800° C puis diminue et persiste jusqu'à des températures supérieures à 1000° C, tandis que toutes les autres bandes disparaissent vers 700° C. La fréquence de cette bande (608 cm^{-1}) est très proche de celle de la molécule $SiCl_4$. Nous attribuons donc cette bande à la formation de molécules $SiCl_4$ au cours du recuit.

1.5.3.2.f. ORIGINE DE LA BANDE A 510 cm^{-1}.

Les développements théoriques de Lucovsky (1979) ont montré que les fréquences associées au mode d'élongation des espèces Si-Cl et au mode d'élongation symétrique des espèces $Si-Cl_2$ se situent au voisinage de 500 cm^{-1}, c'est à dire dans le continuum d'états de phonons de la matrice. Nous attribuons donc la bande à 510 cm^{-1} à l'interférence entre les états liés associés à une ou plusieurs de ces espèces et le continuum de la matrice. L'absence d'épaulement significatif de la région 570-580 cm^{-1} suggère cependant que les espèces $SiCl_2$ ne sont pas prépondérantes dans les échantillons non recuits préparés à haute puissance.

1.5.3.2.g.) ORIGINE DE LA BANDE SITUEE A 490 cm^{-1}.

La bande située à 490 cm^{-1} est attribuée au phonon transversal optique (TO) de la matrice de silicium. Ce phonon est activé par la présence d'atomes de chlore qui sont plus électronégatifs que le silicium et qui sont, par conséquent, capables d'induire un transfert de charge dans leur voisinage, Chevallier et al. (1982).

Sur le tableau (1.3.) et les Figures (1.7.) et (1.8.), nous résumons les origines probables des différentes bandes dans les spectres de transmission infrarouge de nos échantillons. Sur le même tableau, nous présentons aussi le rapport de l'intensité de chaque bande par rapport à l'intensité de la bande wagging située à 640 cm^{-1}.

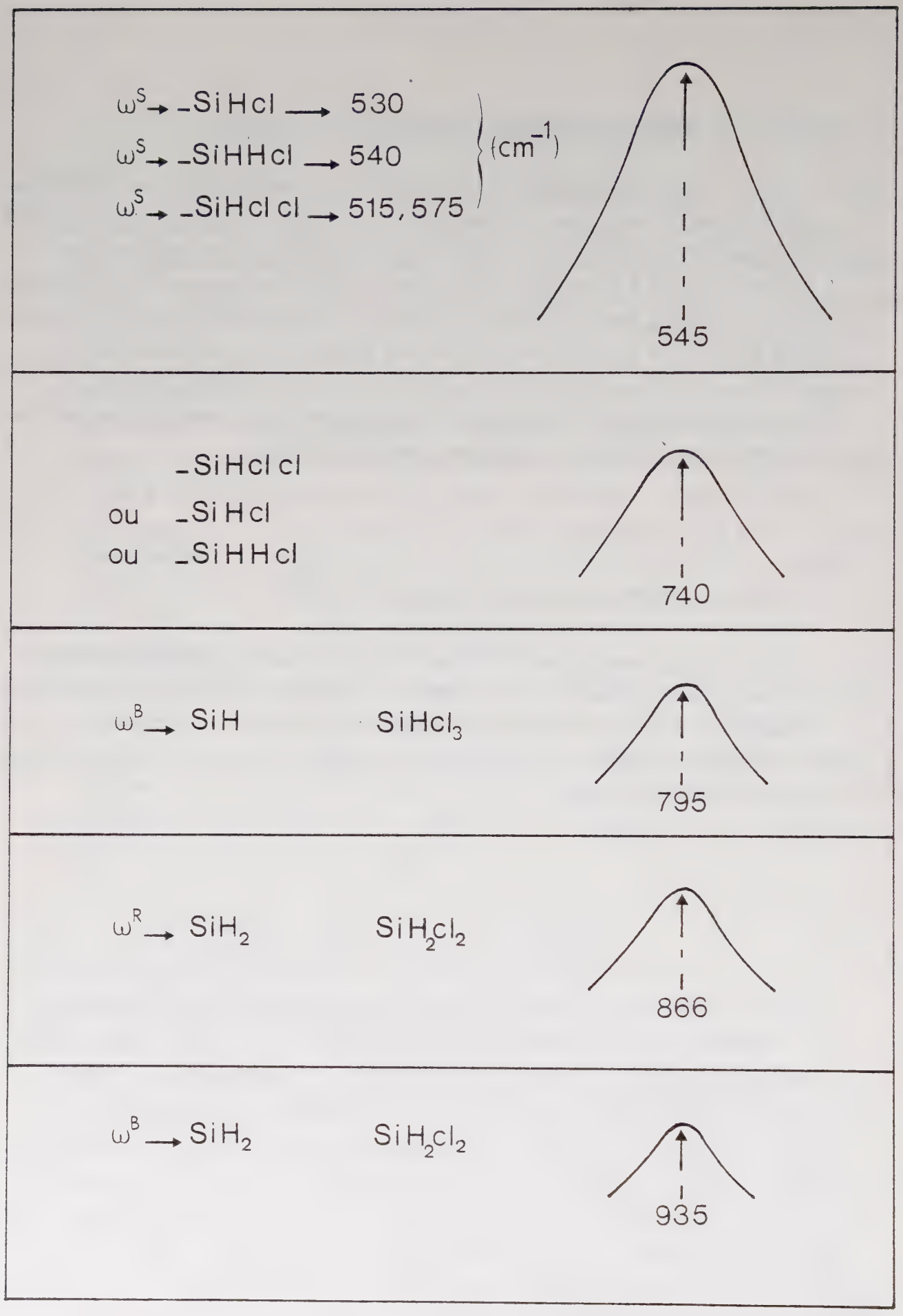

ω^S → -SiHCl → 530
ω^S → -SiHHCl → 540
ω^S → -SiHClCl → 515, 575
(cm^-1)
545
-SiHClCl
ou -SiHCl
ou -SiHHCl
740
ω^B → SiH
SiHCl3
795
ω^R → SiH2
SiH2Cl2
866
ω^B → SiH2
SiH2Cl2
935

Fig. (1.8)

TABLEAU (1.3.)

BANDES DUES A L'HYDROGENE SEUL			
Position en fréquence (cm^{-1})	p = 40 W. $I(\nu)/I(640)$ %	p = 5 W. $I(\nu)/I(640)$ %	Origine
2110	8	23	ω_2^s : SiH_2(Sym + Asym) + SiH
1990	12.5	15	ω_1^s : SiH
890	1.5	1.5	ω_2^B : $SiH_{2+}(SiH_2)_n$
845	1.2	1.2	ω_3^B : $(SiH_2)_n$
640	100	100	SiH, SiH_2, $(SiH_2)_n$
490	-	12	phonon (TO) de la matrice
BANDES DUES AU CHLORE ET A L'HYDROGENE			
Position en fréquence (cm^{-1})	p = 40 W. $I(\nu)/I(640)$ %	p = 5 W. $I(\nu)/I(640)$ %	Origine
935	0.5	-	ω_2^B : molécule de SiH_2Cl_2 (apparait à 400°C)
866	1.0	-	ω_2^R : molécule de SiH_2Cl_2 (apparait à 400°C)
795	2.8	5	Molécule de $SiHCl_3$
740	1.7	13	Radicaux contenant H et Cl liés au même atome de Si.
608	-	-	Molécule de $SiCl_4$
545	-	68	ω^S: SiHCl (530) + SiHHCl (540) + SiHClCl (510 + 575)
510	-	-	Interférence entre états liés et continuum.

En conclusion : quand la température de recuit augmente, on favorise la formation de radicaux plus riches en chlore et de molécules telles que $SiHCl_3$ et $SiCl_4$.

- A basse puissance on aurait davantage de radicaux SiH_xCl_y qu'à haute puissance,

- A haute puissance, on aurait davantage de molécules SiH_2Cl_2.

Dans les deux cas on aurait des molécules $SiHCl_3$ incorporées dans la matrice.

1.6. DOSAGE DE L'HYDROGENE LIE.

La concentration en hydrogène lié peut être calculée en intégrant l'absorption (I) de la bande correspondante :

$$I = \int \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \, d\omega \qquad (1.4.)$$

où $\alpha(\omega)$ est le coefficient d'absorption et ω est le nombre d'onde.

Le nombre total d'atomes d'hydrogène liés (N) d'un groupe donné est proportionnel à (I) ; i.e. N = AI où A est une constante. Brodsky et al. (1977) ont calculé la concentration d'espèce SiH en intégrant l'intensité d'absorption de la bande d'élongation (ω_1^s). Le nombre total de liaisons Si-H a été calculé par ces auteurs à partir de la relation :

$$N_s = A \times 1.72 = 10^{20} \text{ cm}^{-2} \int_{\omega_s} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \, d\omega \qquad (1.5.)$$

où
$$A = \frac{(1 + 2\varepsilon_m)^2 \; \varepsilon_m^{1/2}}{9 \; \varepsilon_m^2} \qquad (1.6.)$$

ε_m étant la constante diélectrique de la matrice. Dans le a-Si, $\varepsilon_m = 12$, d'où A = 1.67.

Shanks et al. (1980) ont montré, d'autre part, que cette méthode pour calculer la concentration de l'hydrogène lié est incorrecte puisque la charge effective locale (force d'oscillateur) est une fonction de la concentration en hydrogène. Ces auteurs ont proposé d'utiliser la bande de bascule

située à 640 cm^{-1} pour calculer la concentration en hydrogène. Dans ce cas on a :

$$N_W \ (cm^{-3}) = A_W \int_{\omega W} \frac{\alpha(\omega)}{\omega} \, d\omega \qquad (1.7.)$$

où I_W est donné par (1.4.) et A_W est une constante à déterminer. Puisque on peut calculer N_H d'une façon exacte par la méthode de réaction nucléaire, on comparera alors N_W et N_H pour calculer A_W. La constante de proportionnalité ainsi calculée par Shanks et al. (1980) est la suivante :

$$A_W = 1.6 \times 10^{19} \ cm^{-2} \qquad (1.8.)$$

En utilisant la procédure de Shanks, nous avons trouvé que la concentration d'hydrogène lié dans nos échantillons varie de 5 à 9 % avec la puissance R.F.. Les faibles valeurs sont obtenues pour les couches préparées à basse puissance, tandis que les fortes valeurs ont été obtenues pour les échantillons préparés à haute puissance.

Dans ce calcul nous avons supposé que la force d'oscillateur des modes de bascule n'était pas affectée de façon significative par la présence de chlore.

1.7. DOSAGE DE CHLORE LIE.

Nous avons essayé de comparer la concentration totale en chlore mesurée par microsonde électronique avec celle déterminée à partir du spectre infrarouge. Il a fallu d'abord estimer la force d'oscillateur Γ^S du mode d'élongation de la liaison SiCl. A partir des résultats sur les gaz à base de chlorosilane, Kalem et al. (1981) ont estimé $\Gamma^S_{SiCl} = 16 \ cm^2/m$ mole. En utilisant cette valeur et la correction du champ local donnée par Brodsky et al. (1977), (équation 1.6.), nous trouvons 8 % at. de chlore lié. Cette valeur est plus élevée que la concentration totale en chlore déduite par microsonde électronique ($\simeq$ 6 %). Cette différence vient probablement des approximations utilisées et de la valeur supposée pour Γ^S_{SiCl}.

CONCLUSION

Nous avons déposé des couches de silicium hydrogéné et chloré de 0.5 à 3 μm d'épaisseur, par la méthode de décharge luminescente, sur plusieurs types de substrats.

Les mesures de diffraction par rayon "X" montrent que ces couches sont amorphes.

Nous avons dosé le pourcentage de chlore et d'oxygène dans notre matériau par Microsonde Electronique. Les résultats de ces mesures montrent que :

- La concentration en chlore mesurée par cette méthode est typiquement de l'ordre de 6 % et que sa répartition en surface ainsi qu'en volume est relativement homogène.

- La concentration en oxygène est, d'autre part, inférieure à 0.5 %, limite de détection en Microsonde Electronique.

Nous avons étudié le spectre de transmission dans l'infrarouge dans un grand nombre d'échantillons préparés à des puissances R.F., délivrées au plasma, comprises entre 5 et 40 watts. Suivant la puissance, deux sortes de spectres de transmission infrarouge ont été observés. Le passage de l'un à l'autre se fait d'une façon progressive. Sur le spectre des échantillons préparés à des puissances inférieures à 20 W, nous avons observé plusieurs bandes nouvelles que nous avons attribuées à la présence du chlore :

- La bande principale se situe à 545 cm^{-1}. Nous l'avons attribuée aux espèces SiHCl, SiH_2Cl et $SiHCl_2$.

Deux autres bandes situées à 740 cm^{-1} et à 795 cm^{-1} et d'une intensité plus faible apparaissent sur le spectre infrarouge. Ces bandes se déplacent vers les basses fréquences quand l'hydrogène est remplacé par le deuterium :

- La bande située à 740 cm^{-1} a été attribuée à la fréquence du

mode de bascule de SiH dans la configuration SiHCl.

- La bande située à 795 cm^{-1} a été attribuée au mode de bascule de SiH dans des molécules $SiHCl_3$ incluses dans la matrice.

- Quand la puissance délivrée au plasma atteint 40 W, l'intensité de ces dernières bandes diminue considérablement, tandis que la bande située à 545 cm^{-1} est remplacée par une bande large située à 510 cm^{-1} que nous avons attribuée à l'interférence entre les états liés des espèces SiCl et $SiCl_2$ avec le continuum de la matrice.

Lorsque les échantillons préparés à ($P \leqslant 20$ W) sont recuits, nous avons fait les observations suivantes :

- La diminution de l'intensité de toutes les bandes et l'apparition d'une nouvelle bande, au profit de celle-ci, a 608 cm^{-1}. Nous avons attribué cette nouvelle bande à la formation de molécules $SiCl_4$ incluses dans la matrice. Cette bande persiste jusqu'à des températures de recuit de l'ordre de 1000° C et ensuite disparait.

- La bande à 545 cm^{-1} se déplace vers les hautes fréquences sous l'effet du recuit. Ce comportement a été interprété en terme de formation d'espèces plus riches en chlore lorsque la température de recuit augmente.

Quand les échantillons préparés à haute puissance ($\simeq 40$ W) sont recuits, nous avons observé :

- Une apparition simultanée de deux bandes nouvelles lorsque la température de recuit atteint 400° C environ. Ces bandes sont situées à 866 cm^{-1} et à 935 cm^{-1}. Nous avons attribué ces bandes à la formation de molécules SiH_2Cl_2 incluses dans la matrice.

- Le dosage de l'hydrogène à partir du mode de bascule à 640 cm^{-1} montre que le pourcentage d'hydrogène dans nos couches est de l'ordre de 5 % environ pour les échantillons préparés à 5 W. Ce pourcentage augmente avec la puissance pour atteindre 9 % dans les échantillons préparés à 40 watts.

- Le dosage du pourcentage de chlore après chaque étape de recuit montre que sa quantité reste constante dans la couche jusqu'à des températures de recuit de l'ordre de 800° C.

En conclusion, nous avons préparé des couches de a-SiH amorphe où l'hydrogène et le chlore sont liés à la matrice de silicium avant tout recuit.

CHAPITRE II

PROPRIETES DE TRANSPORT DE a-$SiHCl$

INTRODUCTION. 39

2.1.) CONCEPTS FONDAMENTAUX DANS LES MATERIAUX AMORPHES 41

2.2.) STRUCTURE DE BANDE ET DENSITE D'ETAT 42

2.2.1.) Localisation et la loi de Kubo-Greenwood 42

2.2.2.) Localisation d'Anderson 43

2.2.2.a.) Cas d'un cristal ; potentiel périodique
2.2.2.b.) Cas d'une matrice amorphe ; potentiel non périodique

2.2.3.) Concept de seuil de mobilité 49

2.2.4.) Modèles de structure de bande dans les amorphes 50

2.2.4.a.) Modèle de Cohen, Fritzsche et Ovshinsky (C.F.O.) 51
2.2.4.b.) Modèle de Davis-Mott 51
2.2.4.c.) Modèle de Davis-Mott modifié 51

2.2.5.) Distribution de densité d'états dans la bande interdite et nature des défauts 51

2.3.) CONDUCTIVITE METALLIQUE MINIMUM 56

2.4.) PHENOMENE DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX AMORPHES 58

2.4.1.) Conduction dans les états étendus 58

2.4.1.a.) La mobilité dans les états étendus 58

2.4.1.b.) La conductivité dans les états étendus 59

2.4.2. Conduction dans les états localisés dans la queue de bande 62

2.4.2.a.) La mobilité dans les états localisés 62
2.4.2.b.) La conduction par saut à portée variable dans la queue de bande 63

2.4.3. Conduction à portée variable au niveau de Fermi 63

2.5.) RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 67

2.5.1.a.) Réalisation des contacts et caractéristiques I-V 67
2.5.1.b.) Circuit de mesure 67

2.5.2.) Conductivité électrique à basse température ($T \leq 300°$ K) 69

2.5.2.1.) Choix des paramètres caractérisant les propriétés de transport 69
2.5.2.2.) Conductivité et énergie d'activation 70
2.5.2.3.) Echantillons préparés à haute puissance de plasma (10 à 20 W) 72
2.5.2.3.a.) Conduction dans les états étendus 72
2.5.2.3.b.) Conduction dans les états localisés dans la queue de bande 74
2.5.2.4.) Echantillons préparés à basse puissance de plasma (5 W) 76

2.5.3.) Conductivité électrique à haute température ($300° K < T < 473° K$) 78

2.5.3.1.) Modèle de conductivité à haute température ($T > 420° K$) 78

2.5.3.2.) Echantillons préparés à haute puissance ($p \geq 10 W$, $T > 300° K$) 82

2.5.3.3.) Echantillons préparés à basse puissance ($p = 5 W$, $T > 300° K$) 84

2.5.4.) Effet de recuit sur les propriétés de transport 84

2.5.5.) Conduction par saut à portée variable au niveau de Fermi 88

2.5.6.) L'effet Staebler-Wronski 93

2.5.7.) Corrélation entre le spectre infrarouge et le mécanisme de conduction. 97

2.6.) CONCLUSION. 99

INTRODUCTION.

L'étude des propriétés électriques fournit des informations sur les mécanismes de transport, la distribution et la densité d'états d'énergie dans la bande interdite d'un matériau semiconducteur.

Les propriétés électriques du silicium amorphe ont été étudiées abondamment ces dernières années. Les interprétations générales des propriétés du transport sont rendues compliquées du fait de leur dépendance de la méthode et de paramètres des préparations. Une grande partie de ces travaux ont été consacrés à corréler les propriétés électriques avec les paramètres de croissance : pression partielle, température de dépôt et la puissance de plasma pour les échantillons préparés par décharge luminescente. Une autre approche a été d'étudier ces propriétés en fonction de la température de recuit. Dans notre cas nous avons choisi la puissance délivrée au plasma comme paramètre dont dépendent les propriétés de transport dans notre matériau. D'autre part, toutes les mesures ont été effectuées sur des échantillons préparés à des puissances comprises entre 5 et 20 watts.

La compréhension du phénomène de transport et des propriétés optiques repose, en grande partie, sur notre connaissance de la structure de bande. C'est pourquoi nous allons développer, d'une façon détaillée, dans la première partie de ce chapitre, les notions et les concepts fondamentaux qui sont à la base de notre connaissance des propriétés de transport. Dans ce développement nous discuterons les différents modèles proposés pour la distribution de densité d'état et la notion du seuil de mobilité. Nous présenterons ensuite les différents mécanismes de transport dans des matériaux amorphes. Cette partie du chapitre nous servira comme base et point de référence dans les discussions tout au long des chapitres suivants.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée aux résultats expérimentaux. Dans cette partie, nous étudierons l'effet de la puissance du plasma sur les mécanismes de transport. Une comparaison entre les expressions théoriques et les résultats expérimentaux sera présentée et discutée tout au long du chapitre. Nous présenterons à la fin de ce chapitre une tentative pour corréler les propriétés du transport dans nos échantillons avec le spectre d'absorption infrarouge.

2.1. CONCEPTS FONDAMENTAUX DANS LES MATERIAUX AMORPHES.

Pour comprendre les phénomènes de transport dans un matériau non cristallisé ou amorphe, nous allons voir d'abord quels sont les concepts appropriés au cristal et que l'on peut extrapoler pour décrire un matériau amorphe.

Le premier de ces concepts est sans doute la densité d'états d'énergie N(E) ; N(E) dE étant le nombre d'état, par unité de volume, disponible pour un électron ayant une direction de spin donnée et dont l'énergie est comprise entre E et E+dE. Dans ce cas N(E)f(E)dE représente le nombre d'états occupés ; où f(E) est la fonction de distribution de Fermi. Contrairement à un semiconducteur cristallin, un solide amorphe peut avoir une continuité de densité d'états et pour une certaine gamme d'énergie, ces états sont localisés.

Dans un solide, à cause des phonons et des impuretés, il y a diffraction des électrons. On introduit alors un libre parcours moyen L. Soit N le nombre d'impuretés/unité de volume,
et $I(\Theta)$ la section différentielle de diffraction.

Le libre parcours moyen dans un solide cristallin s'écrit (Mott et al. 1971)

$$1/L = N\int_0^{\pi} I(\Theta)\,(1-\cos\Theta)\,2\pi\,\sin\Theta d\Theta \qquad (2.1.)$$

où on suppose que le niveau de Fermi est sphérique, ce qui implique que $I(\Theta)$ est indépendant de la direction initiale des électrons.

Dans un matériau non cristallin on peut distinguer les situations suivantes :

i) Métaux liquides et certains verres comme SiO_2 : $KL \gg 1$
ii) Liquide ou solide amorphe : $KL \sim 1$

où K est le vecteur d'onde.

Dans le cas des amorphes, le potentiel atomique est très fort ce qui conduit à une forte diffraction des électrons, et donc à un faible libre parcours moyen. Ioffe et Regel (1960) ont montré, d'autre part, que le libre parcours moyen L tel que KL < 1 est impossible. Si la diffraction des électrons par les atomes est suffisamment forte, un phénomène nouveau va se produire ; à savoir, pour une énergie E donnée, toutes les fonctions d'onde sont localisées.

Dans un cristal, la fonction d'onde d'un électron est une fonction de Bloch. Nous allons voir plus loin quelles sont les fonctions d'onde dans un réseau non périodique.

2.2. STRUCTURE DE BANDE ET DENSITE D'ETAT.

Pour élucider les phénomènes de transport et les propriétés optiques dans les matériaux amorphes, nous allons développer d'abord les notions fondamentales qui ont conduit aux différents modèles proposés pour interpréter les résultats expérimentaux dans les matériaux amorphes. Comme nous allons le voir, la localisation joue un rôle important dans la structure de bande d'énergie. Dans un semiconducteur cristallin, la structure de bande est une conséquence directe de l'ordre "parfait" à courte et à grande distance. Dans un matériau amorphe, l'ordre à grande distance est détruit tandis que celui à courte distance est partiellement modifié. Dans ces conditions, que devient la notion
à cette question, nous allons voir d'abord comment les états localisés sont distribués dans une matrice amorphe.

2.2.1. LOCALISATION ET LA LOI DE KUBO-GREENWOOD.

Mott (1967) a introduit pour la première fois le concept de seuil d'énergie E_c séparant les états localisés et les états non localisés. Nous allons suivre ici l'argument de Mott (1972) pour montrer que si pour une gamme d'énergie certains états sont localisés, alors tous les états ayant cette même énergie le sont également.

On considère une onde électromagnétique d'une faible fréquence ω agissant sur un milieu dans lequel tous les états sont remplis jusqu'à une énergie E, et on déduit la conductivité $\sigma_E(\omega)$ à la température zéro absolu.

La conductivité continue (à une fréquence nulle) est alors donnée par :

$$\sigma_E = \sigma_E(0) = \lim_{\omega \to 0} \sigma_E(\omega) \qquad (2.2.)$$

Supposons ensuite qu'un champ alternatif $F\cos\omega t$ agisse sur l'électron lui communiquant une énergie potentielle $exF\cos\omega t$. On calculera la probabilité par unité de temps pour qu'un électron effectue une transition d'un état ayant une énergie E à des états ayant une énergie $E \pm h\omega$. On obtiendra pour la conductivité :

$$\sigma_E(0) = \frac{2\pi e^2 h^3 \Omega}{m^2} \left| D_E \right|^2_{av} \left[N(E) \right]^2 \qquad (2.3a)$$

$$D_E = \int \psi_E^* \frac{\partial}{\partial x} \psi_E \, d^3x \qquad E = E' \qquad (2.3b)$$

où N(E) est la densité d'état d'énergie, ψ_E est la fonction d'onde, normalisée dans un volume Ω, d'un électron ayant une énergie E. L'équation (2.3.) est la loi de Kubo-Greenwood. Si des états ayant une énergie E sont localisés, toutes les fonctions D_E s'annulent car $\psi_E^* (\partial/\partial x)\psi_E d^3x$ est zéro et le recouvrement de deux fonctions d'onde localisées ψ_1 et ψ_2 ayant la même énergie est impossible ; car si le recouvrement est fini, la dégénérescence est levée en formant deux fonctions de la forme $A_1 \psi_1 + A_2 \psi_2$ et $B_1 \psi_1 + B_2 \psi_2$.

2.2.2. LOCALISATION D'ANDERSON.

Nous avons vu que le recouvrement de deux fonctions d'onde des états localisés ayant la même énergie est impossible. Il reste à déterminer la forme de ces fonctions d'onde et un critère de localisation. Anderson (1958) a proposé une solution à ce problème qui reste à la base de notre compréhension des matériaux amorphes. Nous allons voir d'abord le cas simple d'un réseau périodique et nous verrons ensuite quelles sont les implications apportées dans le cas d'un réseau non périodique.

2.2.2.a) Cas d'un cristal ; Potentiel Périodique.

Considérons l'équation de Schrödinger :

$$\nabla^2 \psi + \frac{2m}{\hbar^2}(E - V)\psi = 0 \qquad (2.4.)$$

D'après l'approximation des liaisons fortes, une série de puits de potentiel donne naissance à une bande étroite de niveau, fig. (2.1.).

Fig. (2.1.) Puits de potentiel pour un réseau cristallin.

On suppose que les puits soient suffisamment éloignés pour qu'il n'y ait pas de recouvrement des fonctions d'ondes atomiques $\varphi(\vec{r})$ des sites voisins. La fonction d'onde de Bloch pour un électron dans un cristal s'écrit :

$$\psi_K(x,y,z) = \sum_n \exp(i\vec{k},\vec{R}_n)\varphi(\vec{r}-\vec{R}_n) \qquad (2.5.)$$

Soit W_o le niveau d'énergie d'un électron dans un puits de potentiel. Pour un réseau cubique, la contribution d'autres puits à l'énergie d'un électron (W_K) est donné par :

$$W_K = -2\ I\ (\cos K_x a + \cos K_y a + \cos K_z a) \qquad (2.6.)$$

Alors on peut écrire pour l'énergie totale d'un électron dans un réseau cubique :

$$E = W_o + W_k$$

Dans (2.6.) a est le pas de réseau et I est l'intégrale de transfert qui dépend de la forme de puits de potentiel et qui s'écrit :

$$I = \int \phi^* (\vec{r}-\vec{R}_n) H \phi (\vec{r}-\vec{R}_{n+1}) \, d^3x$$

où H est le Hamiltonien. Cette expression peut être simplifiée (Slater 1963) :

$$I = I_o \exp(-\alpha R) \qquad (2.7.)$$

α est défini de façon telle que $\exp(-\alpha R)$ représente le taux de décroissance de la fonction d'onde, localisée sur un puits, avec la distance. Pour une fonction d'onde hydrogénoïde I_o est donné par : (Slater 1963).

$$I_o = e^2\alpha \left[\frac{3}{2}(1 + \alpha R) + \frac{1}{6}(\alpha R)^2\right] \qquad (2.8.)$$

et $\alpha = (2mW_o)^{1/2}/\hbar$

La masse effective m^* au bas de bande s'écrit :

$$m^* = \hbar^2/2Ia^2 \qquad (2.9.)$$

et la largeur de bande J : $J = 2zI$ (2.10.)

où z est le nombre de coordination.

2.2.2.b) Cas d'une matrice amorphe ; Potentiel non Périodique.

Anderson (1958) a supposé que le potentiel V varie d'une façon aléatoire de $\pm V_o$ autour d'une valeur moyenne, fig. (2.2.).

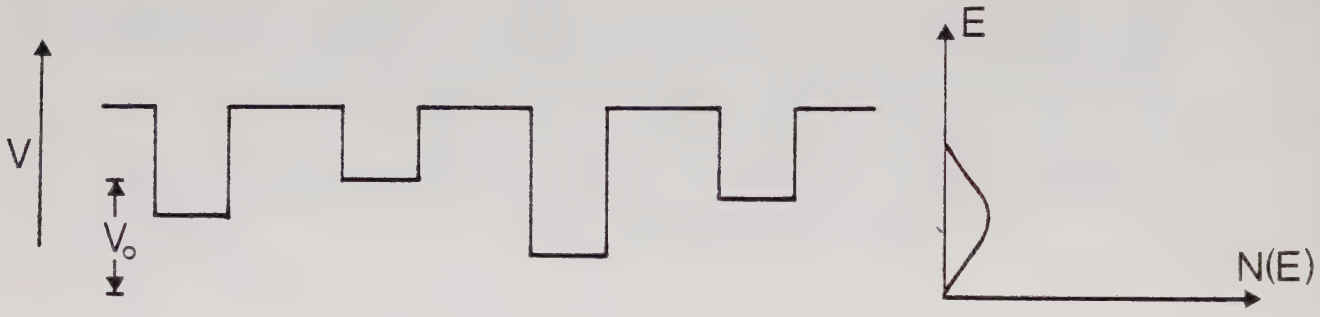


Fig. (2.2.) Puits de potentiel d'une matrice d'Anderson.

On distingue les deux cas suivants :

i) V_o est petit :

Si V_o est petit les porteurs sont peu perturbés par les potentiels atomiques et le libre parcours moyen est grand. En appliquant l'approximation de Born, Mott et Massey (1965) trouve pour L :

$$\frac{1}{L} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} V_o\right)^2 a^3 \frac{N(E)}{v} \qquad (2.11.)$$

où v est la vitesse au niveau de Fermi. Pour $N(E) = \frac{Km}{2\pi^2\hbar^2}$ on peut écrire :

$$a/L = \frac{(V_o/I)^2}{32\pi} \qquad (2.12.)$$

ii) V_o est grand :

Comme nous l'avons mentionné dans § (2.1.), la règle de Ioffe-Regel interdit des libres parcours moyens tels que KL < 1. Cette règle implique que le libre parcours moyen est minimum ($L \tilde{\sim} a$) quand la fonction d'onde perd la mémoire de phase en allant d'un site atomique à un autre.

La fonction d'onde dans ce cas s'écrit :

$$\psi\ (x,y,z) = \sum_n A_n \emptyset\ (\vec{r} - \vec{R}_n) \qquad (2.13)$$

où A_n a des phases et des amplitudes aléatoires, (Fig. 2.3.).

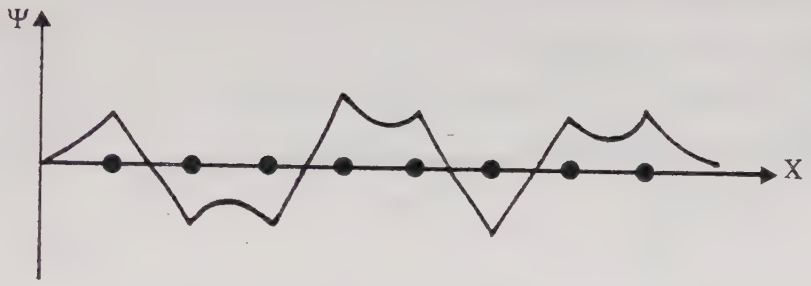


Fig. (2.3.). Fonction d'onde d'après le modèle d'Anderson.
Pour L $\approx$ a. "Etats étendus".

De (2.12.) et la condition L $\sim$ a on obtient :

$$\frac{V_o}{I} \approx (32\pi)^{1/2} \sim 10 \qquad (2.14)$$

si le nombre de coordination z est égal à 6, de (2.10.) et (2.14.) on a :

$$V_o/J \approx 0.83.$$

Quand V_o/J augmente, les fluctuations de phase et d'amplitude deviennent plus importantes. Si V_o/J est encore plus grand, on s'attend à ce que les fonctions d'onde pour chaque puits isolé soit très peu perturbées par tous les autres puits et qu'elles décroissent exponentiellement avec la distance. Anderson (1958) a considéré le potentiel de Fig. (2.2.) et posait la question suivante : A T = 0°K, si un électron est placé sur l'un de ces puits de potentiel à t = 0, que se passe t-il à t = ∞ ? Y'a t'il une probabilité finie à T = 0 absolu pour que l'électron diffuse à des grandes distances ? Anderson a montré qu'il n'y a pas de diffusion si V_o/J est plus grand qu'une constante qui dépend du nombre de coordination z. Ceci implique que si V_o/J est plus grand que cette constante, les

fonctions d'onde sont localisées et elles sont données par ; Fig. (2.4.) :

$$\psi = \sum A_n \phi (\vec{r} - \vec{R}_n) \exp(-\alpha r) \qquad (2.15.)$$

où $\exp(-\alpha r)$ est l'enveloppe montrée sur la figure (2.4.).

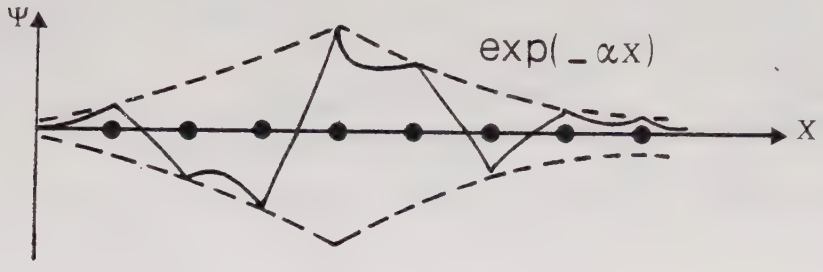


Fig. (2.4.) Fonction d'onde des états localisés ($E \lesssim E_c$).

La valeur critique de (V_o/J) est un sujet de controverse. Anderson (1958) a trouvé une valeur de 5.5. pour z = 6. Edward et Thouless, en utilisant des calculs numériques, ont trouvé une valeur de 4/3 dans deux dimensions et une valeur de 2 à trois dimensions. Schönhammer (1971) a obtenu une valeur de 2.2., en appliquant une méthode de densité de probabilité aux énergies aléatoires V_i. Pour une distribution aléatoire des centres dans l'espace, (désordre latéral), Mott (1973, 1977) a estimé, d'une façon approximative, la condition de localisation d'Anderson et a trouvé $V_o/J = 1$ pour z = 2. Des valeurs identiques ont été obtenues par Licciardello et Thouless (1975) et par Yoshino et Okazaki (1977) dans deux dimensions. En conclusion, il existe une condition de localisation des fonctions d'onde en deux et en trois dimensions. D'autre part, tous les états sont localisés à une dimension, Mott et Twose (1961). En quatre dimensions la localisation est interdite, Thoulouse (1975).

Dans la suite, nous allons utiliser la notion de localisation pour développer un autre concept fondamental : le gap d'énergie dans un matériau amorphe.

2.2.3. CONCEPT DU SEUIL DE MOBILITE.

Comme nous venons de le voir, si pour une gamme d'énergie donnée, certains états sont localisés et que les états ayant cette même énergie doivent l'être également, alors on arrive à la conclusion que les états localisés et les états non localisés ne peuvent coexister à la même énergie. Il s'ensuit qu'une énergie E_c, bien définie, sépare les états localisés de ceux non localisés. Cette idée a été avancée par Mott (1967). Cohen, Fritzche et Ovshinsky (1969) ont appliqué cette idée aux matériaux amorphes et ils ont introduit la notion de seuil de mobilité. Pour des énergies plus faibles que celles du seuil de mobilité ($E < E_c$), les électrons assurent le transport par saut. Le coefficient de diffusion D a la forme :

$$D = \frac{1}{6} \nu_{ph} \; a^2 \exp(-W/kT) \qquad (E < E_c) \qquad (2.16.)$$

où a est la distance entre les états localisés, ν_{ph} dépend de la fréquence des phonons qui est de l'ordre de 10^{13} S^{-1} et W est l'énergie du saut. La mobilité est donnée par la relation d'Einstein :

$$\mu = e \frac{D}{kT}$$

Au-dessus du seuil de mobilité le coefficient de diffusion a la forme :

$$D = \frac{1}{6} \nu_{el} \; a^2 \qquad (E > E_c) \qquad (2.17.)$$

où ν_{el} est la fréquence électronique. Dans ce cas la mobilité est donnée aussi par la relation d'Einstein. Une discontinuité ou saut de mobilité de deux à trois ordres de grandeur est attendue lorsqu'on passe des états non localisés ou étendus au dessus de E_c à des états localisés en dessous de E_c.

2.2.4. MODELES DE STRUCTURE DE BANDE DANS LES AMORPHES.

Les propriétés électroniques des matériaux amorphes sont largement déterminées par la distribution des états localisés dans le gap de mobilité. Nous présentons ici les différents modèles de distribution de densité d'états proposés pour interpréter les résultats expérimentaux. Nous présentons ensuite les différentes méthodes expérimentales pour déterminer cette distribution. En tenant compte de tous ces modèles, nous proposerons un modèle pour le a-SiHcl qui sera justifié plus loin.

2.2.4.a) Modèle de Cohen Fritzsche et Ovshinsky (C.F.O.).

Ce modèle a été proposé pour les verres du type "chalcogénide". Il est schématisé sur la figure (2.5.). Les caractéristiques principales de ce modèle sont les suivantes :

i) A cause du désordre, une queue d'états localisés est dérivée de la bande de conduction et de la bande de valence. Ces deux queues de bande se recouvrent au milieu de la bande.

ii) Les états localisés dérivés de la bande de conduction sont neutres quand ils sont vides, tandis que ceux dérivés de la bande de valence sont neutres quand ils sont remplis.

iii) Dans la région de recouvrement les états localisés sont chargés. L'argument contre ce modèle a été la forte transparence des chalcogénides en-dessous d'un seuil d'absorption bien défini.

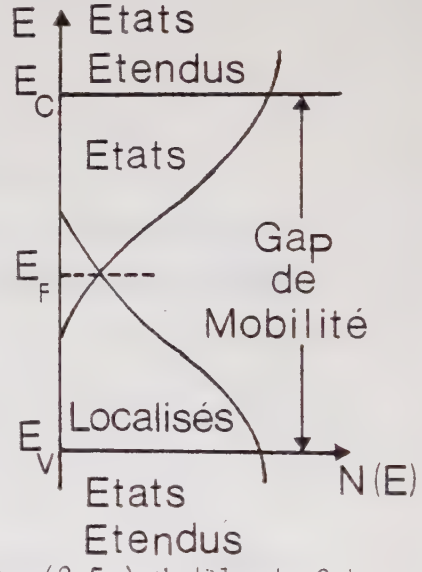


Fig. (2.5.) Modèle de Cohen, Fritzche et Ovshinsky.

2.2.4.b) Modèle de Davis-Mott.

Davis et Mott (1970) ont suggéré que les queues de bande soient étroites.

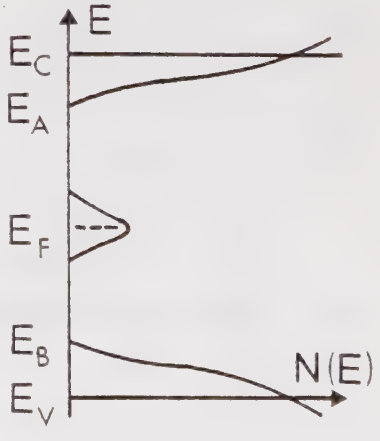


Fig. (2.6.a.) Modèle de Davis Mott.

Leur extension dans le gap est de l'ordre de quelques dizièmes d'électron volt. Un autre aspect de ce modèle est l'existence d'une bande des niveaux compensés au milieu du gap dont l'origine est liée aux défauts.

2.2.4.c. Modèle de Davis-Mott modifié.:

Mott (1972) a suggéré que si les états dans le gap proviennent des défauts qui sont une fois et deux fois ionisées, alors deux bandes apparaissent et qui prennent le rôle d'un accepteur (E_1) et d'un donneur (E_2) profonds. Ces bandes d'états sont séparées par une énergie de corrélation ou de Hubbard u, Fig. (2.6.). Nous allons voir que ce modèle est relativement proche de ceux dérivés des informations tirées de l'expérience.

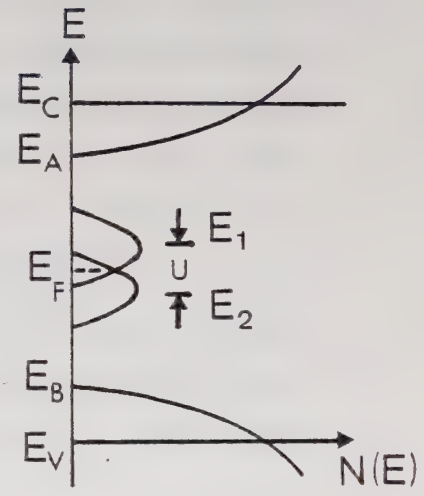


Fig. (2.6b) Modèle de Davis-Mott.

2.2.5. DISTRIBUTION DE DENSITE D'ETATS DANS LE GAP ET NATURE DES DEFAUTS.

Depuis que ces modèles ont été proposés, un ensemble de résultats expérimentaux ont permis de donner une meilleure image de la distribution de densité d'états dans le gap. En particulier, nous citons les résultats d'effets de champs obtenus par Spear et Le Comber (1972), Spear (1974), Madan, Le Comber et Spear (1976), Madan et Le Comber (1977), sur le a-SiH préparé par décharge luminescente. Pour ce matériau, le niveau de Fermi est situé quelque part entre les deux maximum de densité d'états (E_x) et (E_y), Fig. (2.7.).

La nature de ces défauts a été discutée par Spear (1974). Il a fait l'analogie avec les défauts dans le Si cristallin et en particulier la lacune doublement ionisable, Watkin et Corbett (1965). Ce défaut donne naissance à trois niveaux dans la bande interdite de Si : un état donneur à 0.32 eV au-dessus de la bande de valence, un état accepteur chargé à 0.54 eV en-dessous de la bande de conduction et un état accepteur doublement chargé à 0.15eV au-dessus de celui-là. En supposant la prépondérance de la lacune doublement ionisable, Spear (1974) a suggéré que les niveaux E_y et E_x correspondent aux niveaux donneur et accepteur de ces défauts. Mott et Davis (1979), arguent que l'inégalité de densité de ces deux bandes montre que cette interprétation est très simpliste et que d'autres défauts doivent être considérés.

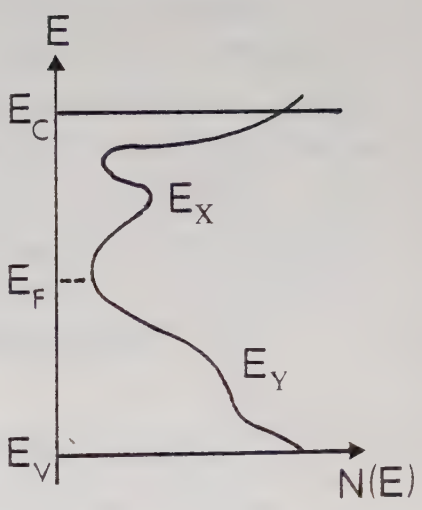


Fig. (2.7.) Densité d'états dans le a-SiH déterminée par effet de champ.

De nombreux travaux ont été entrepris ces dernières années pour élucider la nature des défauts dans a-SiH, Thomas et al (1978), Fritzsche (1977), Tsui et al (1977), Voget Grote et al (1980). Ces derniers auteurs ont présenté une investigation détaillée de photoluminescence (due aux transitions entre des états localisés), photoconductivité et conductivité. Nous allons présenter les principaux résultats de ce travail car il est simple et représentatif du progrès accompli dans ce domaine. Nous discuterons ensuite de la possibilité d'appliquer ces idées dans a-SiHCl.

Le travail de Voget Grote et al (1980) est basé sur la comparaison des défauts créés par bombardement ionique avec ceux créés par recuit et sur l'influence de ces défauts sur les différentes propriétés du matériau. Trois sortes de défauts ont été mis en évidence.

i) Défauts du type lacune (V)

Ces défauts ont la même nature que ceux proposés par Spear (1974) ; à savoir des lacunes doublement ionisables. Ces lacunes présentent

deux bandes de défauts qui pourraient être chargés positivement (V^+-donneur) ou négativement (V^--accepteur), se recouvrant au niveau de Fermi E_F, Fig. (2.8.a). Dans la région de recouvrement en-dessous de E_F, les centres sont négativement chargés et par conséquent ils constituent des centres de recombinaison pour les trous. Dans la même région et au-dessus de E_F, les centres sont positivement chargés constituant ainsi des centres de recombinaison pour les électrons.

Les défauts type lacune n'ont de spin que s'ils sont chargés ; ie. seulement la région de recouvrement contribue au nombre total de spins. Un signal R.P.E. induit par la lumière doit être alors observé si le nombre de V^- et/ou V^+ est augmenté par des électrons ou des trous photoexcités.

ii) Liaison non satisfaite de l'atome de Si.

Un autre défaut possible est la liaison non satisfaite de l'atome de Si, T_3^o, Fig. (2.8.b). Ce défaut donne naissance à un spin quand il est neutre et il est sans spin dans l'état chargé T_3^- et T_3^+. La densité de spins diminue en décalant E_F vers les bandes (par dopage) et en piégeant les porteurs photoexcités. Ce mécanisme doit alors diminuer la densité de spins sous éclairement. Si, par contre, les électrons en absorbant un photon sont activés à partir des centres T_3^- vers la bande de conduction ou de la bande de valence vers les centres T_3^+, des états T_3^o neutres doivent être créés et la densité de spins est augmentée par la lumière. La région de recouvrement des états T_3^+ et T_3^- près du milieu du gap conduit aussi à des centres de recombinaison, mais contrairement aux lacunes (V) ces centres de recombinaison n'ont pas de spin.

iii) Piège à trou E_y

Un centre caractérisé par une valeur de g = 2.011 et une largeur de $\sim$ 20 G a été observée, seulement quand E_F est déplacé dans la partie inférieure du gap, Knights et al (1977), Pawlik et Paul (1977), Friederich et Kaplan (1980). Ce centre est relié alors à un état chargé positivement type lacune. L'une des origines de ce centre pourrait être liée aux états de queue de bande originaire de liaison Si-H, Allen et Joannopoulos (1979). Le mécanisme de création de ces centres a été proposé

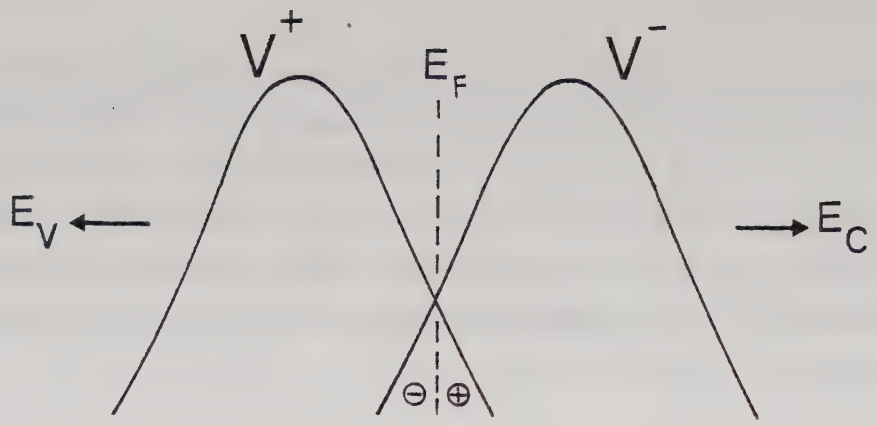


Fig (2.8a)

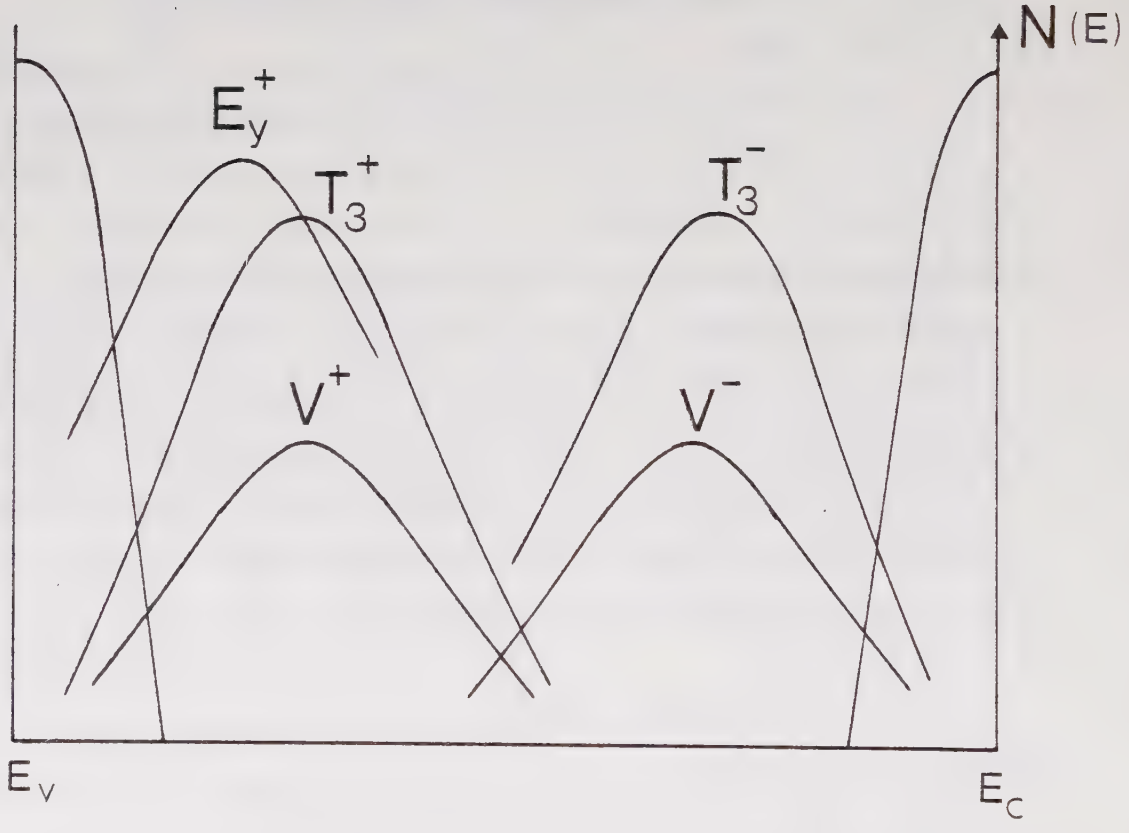


Fig (2.8b)

par Joannopoulos (1980). Dans ce modèle l'hydrogène repousse la bande de valence vers le bas, laissant ainsi des états localisés dans la bande interdite.

Des mesures d'effets de champs ont été réalisées aussi sur a-SiHF, Madan, Ovshinsky et Benn (1979). A part l'ordre de grandeur de densité d'états,la distribution de celle-ci ressemble à celle obtenue dans le a-SiH. Quant à la nature de défauts dans le cas de silicium amorphe halogéné, il est plausible de penser que les centres V et T_3^o sont encore présents, puisque ces défauts sont intrinsèques au matériau et que l'hydrogène joue le même rôle dans a-SiHcl que dans a-SiH. Ces centres peuvent néanmoins être influencés par la présence de chlore. Le chlore pourrait aussi créer un potentiel local qui permet le piégeage d'un électron. Cette approche est basée sur la différence d'électronégativité du chlore par rapport au silicium. Le chlore étant plus électronégatif que le silicium qu'il remplace, crée un potentiel attractif à courte distance pour l'électron. Cette sorte de défauts va être discutée plus en détail dans les prochains chapitres.

Comme nous allons le voir plus loin les caractéristiques électriques dans notre cas sont un moyen très efficaces pour tester la possibilité de création de bandesde défauts.Ces bandes, si elles sont suffisamment intenses, pourraient contrôler le mécanisme de transport. De telles hypothèses seront discutées plus loin.

A part les mesures d'effets de champs, d'autres méthodes ont été utilisées pour déterminer la distribution de densité d'étatsdans le gap de a-SiH. Hoffmann (1977) et Kalbitzer et al (1980) ont calculé cette distribution à partir de la dépendance du niveau de Fermi de la concentration de phosphore et de bore. Hirose et al (1979) et Guimaraes et al (1981) ont obtenu les mêmes résultats par des mesures de C-V pour une structure métal/oxyde/silicium amorphe (MOS). D'autre part, les travaux de Kalbitzer et al (1980) ont montré que le dopage de a-SiH avec du phosphore et du bore par implantation ionique introduit des défauts dont la position coïncide avec les bandes E_y et E_x (T_3^- + V^-) respectivement.

En conclusion, la distribution de densité d'étatsdans le gap contient des queues de bande dérivées de la bande de conduction et de la bande de valence. De plus, trois bandes de défauts (V_1 T_3^o et E_y)

apparaissent dans la distribution de densité d'états.La bande de défauts type lacune (v) est à l'origine de deux centres de recombinaison chargés, l'un pour les électrons et l'autre pour les trous. Seulement ces centres chargés contribuent au nombre total de spins.La bande T^{o}_{3} est liée aux liaisons non satisfaites. Ces défauts donnent naissance à un spin quand ils sont neutres et ils sont sans spin dans l'état chargé. D'autre part, la bande à E_y est un piège à trous. Nous allons, dans la suite, adopter un chemin de bande d'énergie simple comme celui montré sur la Figure (2.7.) et nous allons voir quelles modifications pourraient être apportées pour rendre compte des résultats expérimentaux.

2.3. CONDUCTIVITE METALLIQUE MINIMUM.

Nous développons ici la notion fondamentale de conductivité métallique minimum, notion indispensable pour une meilleure compréhension des phénomènes de transport dans les matériaux amorphes.

Considérons un système à la température zéro absolu dans lequel les électrons forment un gaz dégénéré et où tous les états électroniques sont occupés jusqu'au niveau de Fermi. Alors la conductivité métallique minimum (σ_{min}) est la plus petite valeur non nulle que la conductivité peut avoir dans ces conditions. La quantité σ_{min} est alors la conductivité d'un "métal" (gaz d'électron dégénéré) quand le niveau de Fermi coïncide avec le seuil de mobilité E_c. Pour discuter les conditions essentielles qui déterminent l'existence ou la non existence de σ_{min}, regardons d'abord le comportement des fonctions d'onde au voisinage de E_c. Ce comportement est d'une importance capitale et a été un sujet de controverse considérable. La forme de la fonction d'onde des états localisés juste en-dessous de E_c est donnée par (2.15.)"pour r grand" ; où exp $(-\alpha r)$ représente l'enveloppe montrée sur la Fig. (2.4.) α doit tendre vers zéro quand $E \to E_c$, et par conséquent l'extension spatiale des fonctions d'onde devient grande et elles se recouvrent fortement. Lukes (1972), Abram et Edwards (1972) et Anderson (1972) ont prédit que α est proportionnel à $(E_c - E)^s$ près du seuil de mobilité où $s = 0.6$ ou $\frac{2}{3}$. Dans ce cas α est donné par :

$$\alpha \propto \alpha_o \left(\frac{E_c - E}{E_c}\right)^s \qquad (2.18.)$$

où α_o est la valeur de α loin du seuil de mobilité.

Quand $E = E_c$, α est nul et les fonctions d'onde ont la forme montrée sur la Figure (2.3.).

Dans un système de type verre de Fermi, dans lequel E_F (à T = 0) peut se déplacer d'une position en-dessous de E_c à une position au-dessus de E_c, à la suite d'un changement de composition ou d'autres paramètres, on s'attend à ce que la conductivité, à T = 0, varie d'une façon discontinue ; de zéro à une valeur finie. Il a été supposé par Mott et Davis (1979) et Mott (1981) qu'une telle quantité n'existe que si l'exposant s dans (2.18.) remplit la condition :

$$s > \frac{2}{3}$$

Or, les travaux théoriques et expérimentaux donnent des valeurs de s inférieures ou supérieures à cette valeur critique ; $s = \frac{2}{3}$ (Freed, 1972), Mott (1976), s = 0.6 Sayer et al (1975), "valeur expérimentale".

σ_{min} a été calculé par Mott (1970) et a été révisé par lui-même en (1972) et (1981). Partant de la distribution aléatoire de l'énergie potentielle, Fig. (2.2.), Mott (1972) a montré que la conductivité métallique minimum est donnée par :

$$\sigma_{min} = \left[\frac{(0.9)^2\ \pi e^2}{4\ zha}\right] \left(\frac{J}{V_o}\right)^2_{critique} \qquad (2.19.)$$

où les différents paramètres sont définis dans (§2.2.).
En prenant z = 6 et (V_o/J) : 2, on obtient :

$$\sigma_{min} = \left[(0.9)^2\ \pi/96\right]\ e^2/\hbar a \qquad (2.20.)$$

$$= 0.026\ e^2/ha = 610/a\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$$

où a est en Angstrom.

De (2.18.) il faut remarquer que la conductivité métallique minimum dépend de trois paramètres importants. Ces paramètres sont : La distance entre atomes a, le nombre de coordination z et la valeur critique de condition de localisation d'Anderson (V_o/J). Dans le silicium amorphe a est entre 3 et 4 Å, z est égal à 6 tandis que (V_o/J) est un sujet de controverse, comme nous venons de le voir au § (2.2.2.). Si on prend a = 3 Å, z = 6 et (V_o/J) = 2, on obtient pour σ_{min} une valeur de 203 Ω^{-1} cm^{-1}. Cette valeur est proche de celle déterminée expérimentalement dans a-SiH à partir des paramètres électrique et optique, Perrin et Solomon (1980).

2.4. PHENOMENE DE TRANSPORT DANS LES MATERIAUX AMORPHES.

En se basant sur les notions développées dans § (2.1. à 2.3.), nous allons décrire les propriétés de transport dans les semiconducteurs amorphes. Dans la suite nous allons utiliser le modèle de seuil de mobilité pour calculer la conductivité électrique et la mobilité dans les états étendus et les états localisés. Ce choix sera justifié plus loin.

2.4.1. CONDUCTION DANS LES ETATS ETENDUS.

2.4.1.a) La mobilité dans les états étendus.

La mobilité dans les états étendus est donnée par la relation d'Einstein :

$$\mu_c = \frac{eD}{kT} \quad , \quad D = \frac{1}{6} \nu_{el} a^2 \qquad (2.21.)$$

où ν_{el} est la fréquence électronique ($\sim h/ma^2$) $\approx 10^{15}$ Hz, a étant la distance où le porteur perd la cohérence de phase et D le coefficient de diffusion. De (2.21.), la mobilité est donnée par :

$$\mu_c = \frac{1}{6} \left(\frac{e}{kT}\right) \frac{\hbar}{m} \qquad (2.22.)$$

à 300°K $\qquad \mu_c \approx 6\ cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$

ou alternativement :

$$\mu_c = \frac{\sigma_{min}}{eN(E_c)kT} \qquad (2.23.)$$

où ϑ_{min} est donnée par (2.20.), d'où :

$$\mu_c = \frac{0.026e}{\hbar akTN(E_c)} \qquad (2.24.)$$

Pour $\sigma_{min} = 200\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, $N(E_c) = 10^{21}\ cm^{-3}$, on obtient :

$$\mu_c \simeq 13\ cm^2\ v^{-1}s^{-1} \quad (\text{à } 300°K)$$

Une expression alternative a été proposée par Hindley (1970) et Fridmann (1971), (voir § 2.4.1.b). En divisant (2.42) par (ne) où le nombre d'électrons (n) est donné par (2.31), on obtient pour la mobilité dans les états étendus :

$$\mu_c = \frac{2\pi ea^2}{3\hbar} z \left[\frac{J^2}{kT} a^3 N(E_c)\right] \qquad (2.25.)$$

où les différents paramètres sont définis dans § (2.2.2.a).
Pour $a = 3\ \mathring{A}$, $z = 6$, $I = 1$ eV et $N(E_c) = 10^{21}\ cm^{-3}\ ev^{-1}$, on obtient $\mu_c \simeq 22\ cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$ à 300°K qui est une valeur 4 fois environ plus élevée que celle obtenue à partir de (2.22.). La dispersion dans la valeur de la mobilité calculée à partir de (2.22.), (2.23.) et (2.25.) est due essentiellement à l'incertitude dans les valeurs des différents paramètres.

2.4.1b) La Conductivité dans les états étendus.

En écrivant l'expression générale de la conductivité

$$\sigma = -e \int N(E)\mu(E)kT \frac{\partial f(E)}{\partial E} dE \qquad (2.26.)$$

et en prenant pour f(E) la fonction de distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E) = \left[1 + \exp(E-E_f)/kT \right]^{-1} \qquad (2.27.)$$

on peut écrire l'expression de :

$$\sigma = e \int N(E)\mu(E)f(E)[1-f(E)]dE \qquad (2.28.)$$

Dans le modèle du seuil de mobilité, le niveau de Fermi E_F est situé près du milieu du gap loin de E_c et par conséquent on peut utiliser les statistiques de Boltzmann pour décrire l'occupation des états :

$$f(E) = \exp\left[-(E - E_F)/kT\right] \qquad (2.29.)$$

Considérons le cas d'un gaz d'électrons non dégénéré et supposons que :

$$N(E) = N(E_c) = \text{const.}$$

$$\mu(E) = \mu(E_c) = \text{const.} \qquad (2.30.)$$

et de même

alors le nombre d'électrons dans les états étendus est donné par :

$$n = \int_{E_c}^{\infty} N(E_c)\exp\left[-(E - E_F)/kT\right] dE$$

ou

$$n = N(E_c)kT\exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \qquad (2.31.)$$

De (2.28.), (2.29.) et (2.30.), la conductivité due aux électrons dans les états étendus s'écrit :

$$\sigma_c = e\ N(E_c)\ \mu_c kT\exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \qquad (2.32.)$$

ou $$\sigma_c = \sigma_{min} \exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \qquad (2.33.)$$

puisque σ_{min} est, par définition, la conductivité correspondant à l'égalité des énergies E_c et E_F, on a donc :

$$\sigma_{min} = e\,\mu_c kT\, N(E_c) \qquad (2.34.)$$

Comme nous allons le voir plus loin, la quantité $(E_c - E_F)$ est une fonction complexe de la température. Elle peut s'écrire :

$$(E_c - E_F)_T = (E_c - E_A)_T + (E_A - E_F)_T \qquad (2.35.)$$

ou $$(E_c - E_F)_T = \left[(E_c - E_A)_o - \delta_c T\right] + \left[(E_A - E_F)_o - \delta_F T\right] \qquad (2.36.)$$

D'une façon générale $\delta_c \neq \delta_F$, Spear et al (1980).
Dans (2.36.) on a supposé que $(E_c - E_A)$ et $(E_A - E_F)$ varient linéairement en fonction de la température. Pour simplifier l'expression de la conductivité, nous allons supposer que $\delta_c \simeq \delta_F \simeq \delta/2$. Alors (2.36.) s'écrit :

$$(E_c - E_F)_T = (E_c - E_F)_o - \delta T \qquad (2.37.)$$

De (2.37.) et (2.33.) l'expression de la conductivité est donnée par :

$$\sigma_c = \vartheta_{min} \exp(\tfrac{\delta}{k}) \exp\left[-(E_c - E_F)_o/kT\right] \qquad (2.38.)$$

où

$$\sigma_c = \sigma_o \exp\left[-(E_c - E_F)_o/kT\right] \qquad (2.39.)$$

et ϑ_o est donnée par :

$$\sigma_o = \sigma_{min} \exp(\tfrac{\delta}{k}) \qquad (2.40.)$$

Hindly (1970) et Friedmann (1970) ont calculé la conductivité électrique en supposant que la phase et l'amplitude de la probabilité de trouver un électron sur un site atomique donné varie d'une façon aléatoire d'un site à l'autre. Ils ont trouvé l'expression suivante pour la conductivité :

$$\sigma_o = \left(\frac{2\pi e^2}{3\hbar a}\right) \left\{ z a^6 I^2 \left[N(E_c)\right]^2 \right\} \exp\left[-(E_c - E_F)/kT\right] \qquad (2.42.)$$

Cette expression peut être écrite en forme de l'équation (2.33.) avec :

$$\sigma_{min} = \left(\frac{2\pi e^2}{3\hbar a}\right) z a^6 I^2 \left[N(E_c)\right]^2 \qquad (2.43.)$$

En prenant a = 3 Å, I = 0.5eV, $N(E_c) = 10^{21}$ cm^{-3} eV^{-1} et z = 6, on obtient $\sigma_{min} = 190\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$.
Cette valeur est proche de celle trouvée à partir de la relation de Mott (2.20.).

2.4.2. CONDUCTION DANS LES ETATS LOCALISES DANS LA QUEUE DE BANDE.

2.4.2a) La mobilité dans les états localisés.

Si les fonctions d'onde sont localisées, la conduction est assurée par saut activé thermiquement. Pendant son mouvement, l'électron échange son énergie avec un phonon. Dans ce cas la mobilité est donnée par Nagels (1979) :

$$\mu_s = \mu_{os} \exp\left[-W_A(E)/kT\right] \qquad (2.44.)$$

ou $$\mu_{os} = \frac{1}{6} \nu_{ph}\ e\ R^2/kT$$

W est l'énergie du saut, R la distance couverte à chaque saut et ν_{ph} est une quantité reliée à la fréquence des phonons.
Pour $\nu_{ph} = 10^{13}\ s^{-1}$, $W \simeq kT$, R = 30 Å on obtient $\mu_s = 10^{-2}\ cm^2\ v^{-1}\ s^{-1}$.
Cette valeur est deux ordres de grandeur plus faible que celle obtenue

pour la mobilité dans les états étendus, en accord avec le modèle du seuil de mobilité.

2.4.2b) La conduction par saut à portée variable dans la queue de bande.

Nous allons développer ici le modèle proposé par Grant et Davis (1974) pour calculer la conductivité et la mobilité dues au transport des porteurs dans la queue de bande. On suppose que la densité d'états dans la queue de la bande de conduction a la forme :

$$N(E) = B(E - E_A)^q \qquad (2.45.)$$

on suppose aussi que la population d'électrons dans la queue de bande suit une loi de Boltzmann.

On détermine ensuite l'énergie E_m à laquelle le nombre de porteurs dans un intervalle d'énergie donné est maximum. En substituant (2.45.) dans (2.31.) et en dérivant par rapport à E on obtient , Fig.(2.9) :

$$E_m = qkT + E_A \qquad (2.46.)$$

$$\text{et} \quad N(E_m) = B(qkT)^q = N(E_c)\left(\frac{qkT}{\Delta E}\right)^q \qquad (2.47.)$$

$$\text{où} \quad \Delta E = E_c - E_A \qquad (2.48.)$$

De (2.45.) et (2.47.) on a :

$$N(E) = \frac{N(E_c)}{(\Delta E)^q}(E - E_A)^q \qquad (2.49.)$$

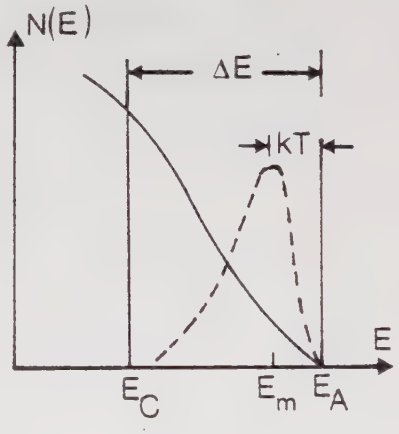


Fig.(2.9)

La probabilité de saut à E_m est donnée par Mott (1969) :

$$p = \nu_{ph} \exp(-2\alpha R)\exp(-W_A/kT) \qquad (2.50.)$$

où R est la portée moyenne de saut, W_A l'énergie du saut, α est défini de façon telle que α^{-1} soit l'extension spatiale des états localisés (donnée par 2.18.) et ν_{ph} est une quantité reliée à la fréquence des phonons.

L'énergie du saut est donnée par Mott (1969) :

$$W_A = \left[\frac{4}{3}\pi R^3 N(E_m)\right]^{-1} \qquad (2.51.)$$

Les sauts les plus probables pouvaient être calculés à partir de (2.50.) et (2.51.) en optimisant par rapport à R, d'où :

$$R = \left[\frac{9(\Delta E)^q}{8\pi\alpha N(E_c) q^q (kT)^{q+1}}\right]^{1/4} \qquad (2.52.)$$

L'énergie du saut est alors :

$$W_A = \frac{3}{4}\left(\frac{8}{9}\right)^{3/4} \left[\frac{(kT)^{3-q}(\Delta E)^q \alpha^3}{\pi q^q N(E_c)}\right]^{1/4} \qquad (2.53.)$$

La conductivité σ_A due aux électrons peut être calculée en substituant (2.29.), (2.44.), et (2.49.) dans (2.28.) :

$$\sigma_A = \sigma_{oq} \exp\left[-(E_A - E_F + W_A)/kT\right] \qquad (2.54.)$$

où $$\sigma_{oq} = \sigma_f \left(\frac{kT}{\Delta E}\right)^q Cq \qquad (2.55.)$$

et $$\sigma_f = \frac{1}{6}\nu_{ph} e^2 R^2 N(E_c) \qquad (2.56.)$$

$$Cq = q! - \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)^q \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\left[1 + q\left(\frac{kT}{\Delta E}\right) + q(q-1)\left(\frac{kT}{\Delta E}\right)^2 + \cdots\right] \qquad (2.57.)$$

Si la densité d'état varie d'une façon linéaire avec l'énergie (q=1) :

$$Cq = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\left[1 + \left(\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]$$

Pour $\Delta E = 0.2$ eV, $\nu_{ph} = 10^{13}$ Hz, R = 30 Å et $N(E_c) = 2 \times 10^{21} cm^{-3}$ à 260°K on a :

$\sigma_f = 0.077\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

$C_1 = 0.9907$ $\quad \sigma_{01} = 1.135 \times 10^{-2}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

$C_2 = 1.927$ $\quad \sigma_{02} = 3.285 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

$C_3 = 5.611$ $\quad \sigma_{03} = 1.423 \times 10^{-3}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$

Ces calculs montrent que le facteur pré-exponentiel σ_{oq} est sensible à l'exposant q et par conséquent à la forme de la courbure de queue de bande. (Il en est de même de la mobilité).

2.4.3. CONDUCTION PAR SAUT A PORTEE VARIABLE AU NIVEAU DE FERMI.

Une estimation de la dépendance de la conductivité, déterminée par le saut à portée variable des porteurs au voisinage du niveau de Fermi, en fonction de la température est donnée par Mott (1969). A basse température un électron peut effectuer un saut dont la portée est au-delà du plus proche voisin. Si Ro est la distance moyenne au plus proche voisin, une condition suffisante pour observer un tel mécanisme de conduction est que $\alpha R_o < 1$ (Mott et Davis, 1979) où α est une mesure de taux de décroissance de la fonction d'onde à partir d'un site donné, § (2.2.2.a). La conductivité est donnée dans ce cas par l'expression :

$$\sigma_{SF} = \sigma_{SF}(0)\exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right) \qquad (2.58.)$$

où $B = B_o \left[\frac{\alpha^3}{kN(E_F)}\right]^{1/4}$. $B_o = 2\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/4} = 1.66$ (2.59.)

et $\sigma_{SF}(0) = \frac{e^2 \nu_{ph}}{2(8\pi)^{1/2}} \left[\frac{N(E_F)}{\alpha kT}\right]^{1/2}$ (2.60.)

La portée du saut le plus probable (R) peut être calculée en minimisant l'expression de la probabilité d'effectuer un tel saut :

$$R = \left[\frac{9}{8\pi\alpha N(E_F)kT}\right]^{1/4} \qquad (2.61.)$$

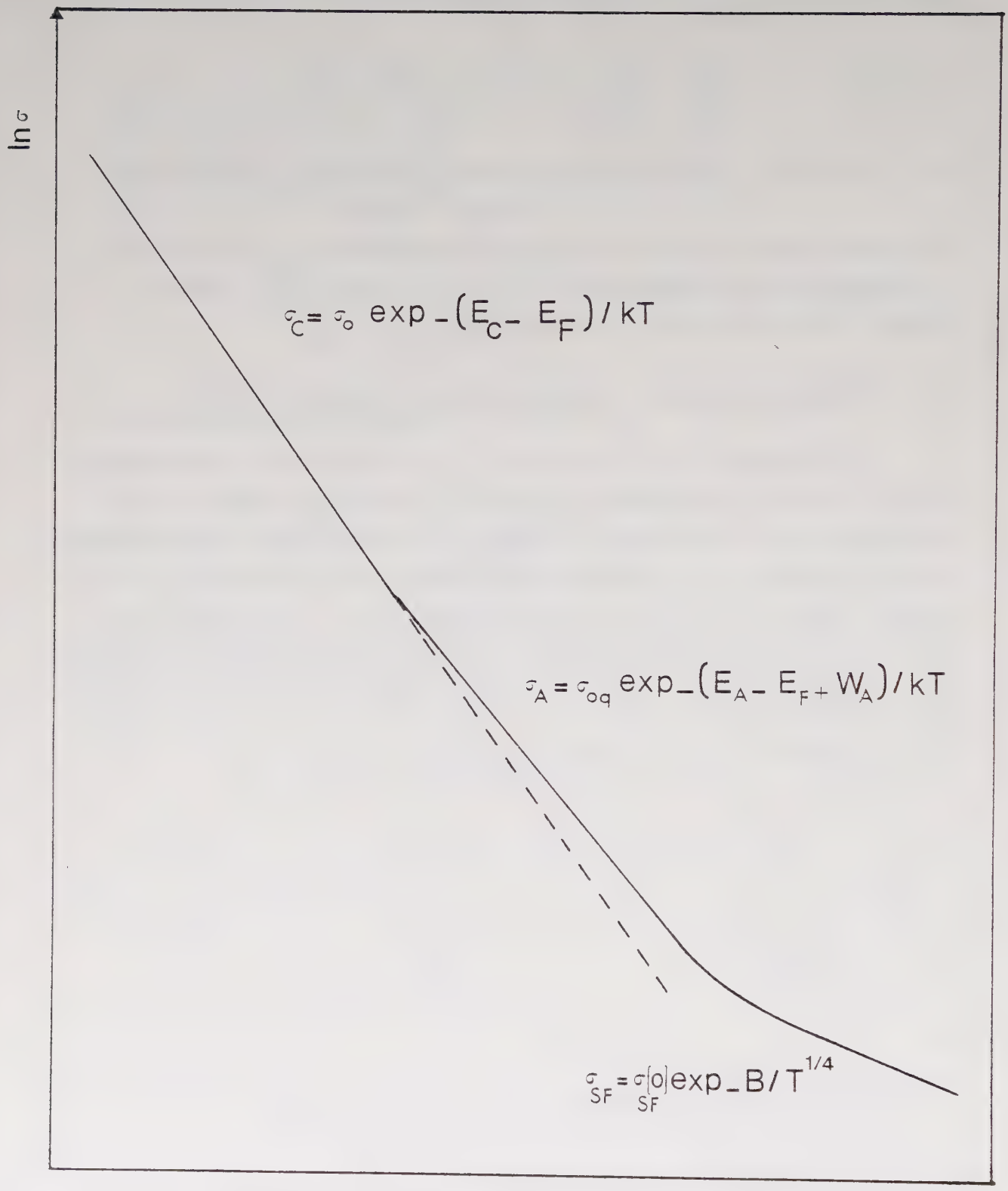

ln σ
$\sigma_C = \sigma_o \exp -(E_C - E_F)/kT$
$\sigma_A = \sigma_{oq} \exp -(E_A - E_F + W_A)/kT$
$\sigma_{SF} = \sigma[o]_{SF} \exp -B/T^{1/4}$
1/T ⟶

Fig.(2.10)

Des valeurs théoriques différentes ont été calculées pour Bo. Ces valeurs varient de 1.66 à 2.48 suivant la méthode utilisée - voir le tableau donné par Seager et Pike (1974).

Pour $\alpha^{-1} = 3$ Å, $N(E_F) = 3 \times 10^{19}$ cm^{-3} eV^{-1}, on obtient pour la portée du saut R = 48 Å.

Pour tester la validité des coefficients numériques prévus par ce modèle, nous comparerons plus loin (§ 2.5.5.), les valeurs de α^{-1}, $N(E_F)$ et R déterminées à partir des résultats expérimentaux et les équations (2.58.) à (2.61.), avec les valeurs du même paramètre déterminées par d'autres méthodes.

Sur la Figure (2.10.) est illustrée la dépendance de la conductivité en fonction de la température d'après les modèles développés plus haut.

2.5. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

2.5.1.a) Réalisation des contacts et caractéristiques I-V.

Nous avons réalisé des contacts ohmiques sur nos couches en déposant sous vide (10^{-6} à 10^{-7} torr) deux électrodes d'aluminium parallèles et espacées de 1 à 2 mm. Des caractéristiques I-V typiques de tels contacts sont montrés sur la Figure (2.11.a.). L'ohmicité des contacts a été vérifiée pour des champs électriques appliqués de l'ordre de 1×10^{2} à 1×10^{3} V/cm et la plupart des mesures ont été effectuées en appliquant des champs de l'ordre de 1 à 5×10^{2} V/cm. Les mesures de la conductivité en fonction de la température ont été réalisées sous un vide meilleur que 10^{-3} torr.

2.5.1.b) Circuit de mesure.

Sur la Figure (2.11.b.) est illustré le circuit de mesure de conductivité en fonction de la température. L'échantillon est placé dans un cryostat sur un support en oxyde de Béryllium pour avoir un meilleur contact thermique avec la source chauffante. Deux électromètres et une source de tension ont été utilisés pour effectuer la mesure. La résistance d'entrée de l'électromètre E(V) et de la source de tension (G) sont de 1×10^{14} Ω qui est plusieurs ordres de grandeur supérieure à la résistivité

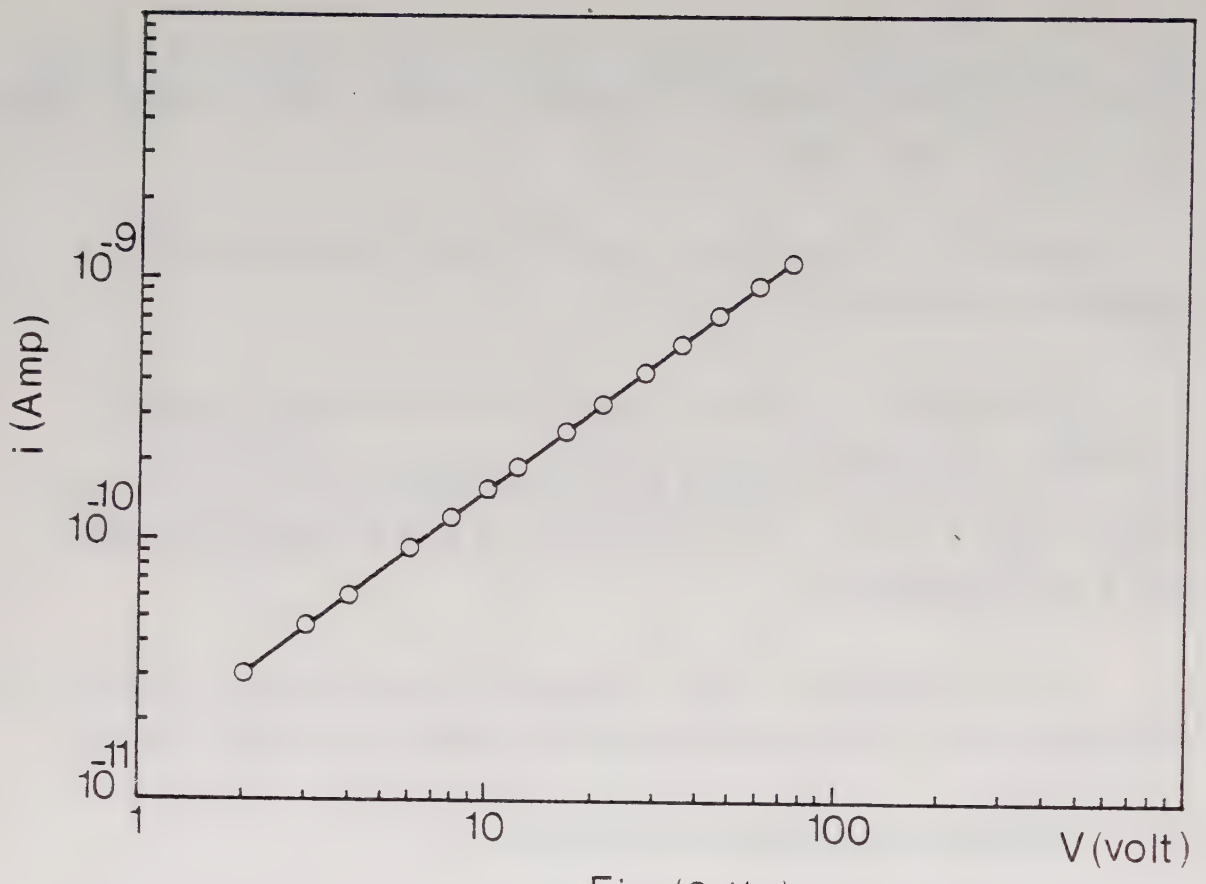


Fig. (2.11a)

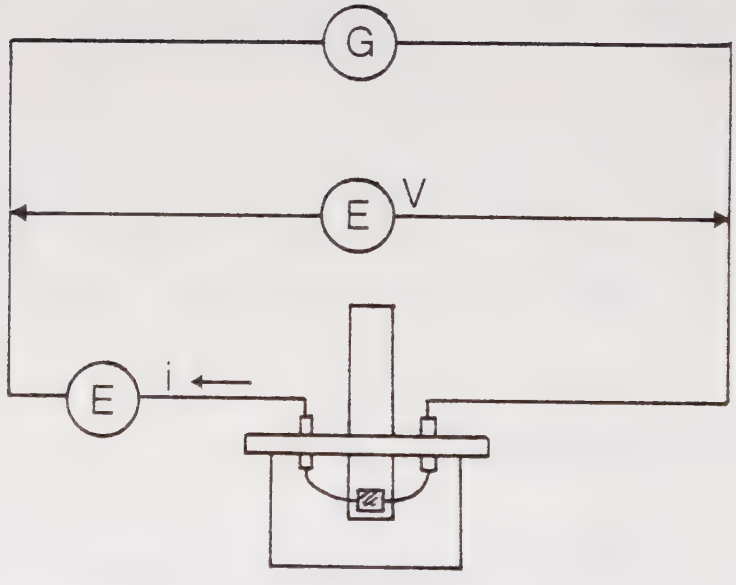


Fig. (2.11b)

de nos échantillons à basse température.

2.5.2. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE A BASSE TEMPERATURE (T < 300°K).

La conductivité électrique a été mesurée sur un grand nombre d'échantillons contenant des pourcentages variables de chlore. Dans cette étude nous n'avons retenu que les échantillons ayant un pourcentage d'oxygène inférieur à 0.5 at %, limite de sensibilité de notre Microsonde électronique (voir chap. 1). De plus, nos échantillons ne présentent pas la bande d'absorption infrarouge à 1100 cm^{-1} caractéristique de l'oxygène. Les échantillons oxygénés seront néanmoins commentés et comparés avec les résultats obtenus par d'autres groupes. Des conductivités de l'ordre de 5×10^{-9} à 1×10^{-11} Ω^{-1} cm^{-1} (à 300° K) ont été mesurées sur des échantillons contenant de 4 à 8.5 at. % de chlore et de 5 à 9 % environ d'hydrogène lié. Des conductivités du même ordre de grandeur ont été obtenues sur des couches a-SiH contenant jusqu'à 20 % d'hydrogène, Anderson et William Paul (1981). D'autre part, Kruehler et al. (1980) ont mesuré sur un échantillon a-SiHcl une conductivité de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1} $^{-1}$ sans évoquer, cependant, la possibilité de contamination par l'oxygène, un problème capital comme nous l'avons discuté au chap. 1. Bruno et al. (1980) ont mesuré, par contre, des conductivités de l'ordre de 10^{-5} Ω^{-1} cm^{-1} sur leurs échantillons a-SiHcl. Cette valeur faible de conductivité suggère l'existence d'une phase polycristalline dans leurs couches. Ceci a été confirmé par les mêmes auteurs par la suite.

2.5.2.1. Choix des paramètres caractérisant les propriétés de transport.

Pour caractériser nos couches, il faudrait choisir un paramètre, de préparation ou autre dont dépend les grandeurs physiques caractérisant le transport. A première vue, le pourcentage de chlore mesuré à la microsonde électronique pourrait être un bon candidat. Les résultats d'infrarouge montrent cependant que plusieurs modes de vibration de chlore d'intensité différente peuvent coexister et que, par conséquent, deux ou plusieurs échantillons ayant le même pourcentage de chlore peuvent avoir des propriétés différentes suivant l'intensité relative des différents modes de vibration. Un autre paramètre important est la puissance R.F. délivrée au plasma. Ce paramètre influence largement la concentration des différentes configurations autour d'un atome de silicium comme le montrent les spectres d'absorption infrarouge (chap. 1). Dans cette étude nous allons retenir la puissance de plasma comme paramètre déterminant principalement les propriétés de nos échantillons.

Dans la suite nous allons étudier certaines grandeurs de transport en fonction de la puissance de plasma. Il faudrait cependant préciser que les fluctuations possibles de la puissance de plasma ainsi que d'autres paramètres de préparation, non strictement reproduits d'une expérience à l'autre, pourraient influencer les propriétés des couches. C'est pourquoi nous préférons parler de tendance de variation, plutôt que de variation, des grandeurs de transport en fonction de puissance de plasma. Une étude plus complète consisterait à corréler directement les différents modes de vibration des espèces chimiques observées en infrarouge avec les propriétés de transport. Une tentative dans ce sens sera entreprise plus loin.

2.5.2.2. Conductivité et énergie d'activation.

Sur la Figure (2.12.) nous montrons la conductivité électrique (à 300° K), l'énergie d'activation E_a et le facteur préexponentiel σ_o (défini dans § 2.4.1.b.) en fonction de la puissance délivrée au plasma. La conductivité électrique a tendance à diminuer quand la puissance de plasma diminue, pour atteindre 10^{-10} à 10^{-11} Ω^{-1} cm^{-1} à environ 5 W. On peut aussi observer sur la même figure un changement abrupt de l'énergie d'activation lorsque la puissance varie. Ce changement est accompagné par une chute importante de la valeur de σ_o. Ce résultat suggère un mécanisme de transport différent pour les échantillons préparés à haute puissance (> 10 W) et ceux préparés à basse puissance (5W). En réalité la conductivité par saut dans les états localisés est plus faible que celle assurée par les porteurs dans les états étendus. Le Comber et al (1972) ont étudié la variation de la conductivité en fonction de la température de dépôt T_D pour a-SiH préparé par décharge luminescente. Ils ont observé une décroissance de la conductivité quand la température T_D diminue jusqu'à une température limite du substrat (350° K), température à laquelle un changement abrupt de σ_o et E_a se produit. Il est plausible de penser que la température joue le rôle de la puissance dans notre cas et par conséquent la variation de la conductivité avec la puissance délivrée au plasma est en accord avec les résultats de ces auteurs.

Les échantillons a-SiHClO représentés sur la Fig. (2.12.) possèdent généralement une conductivité plus élevée que les échantillons a-SiHCl, en accord avec les résultats de Bahl et Bhagat (1975) obtenus sur des échantillons a-SiHO.

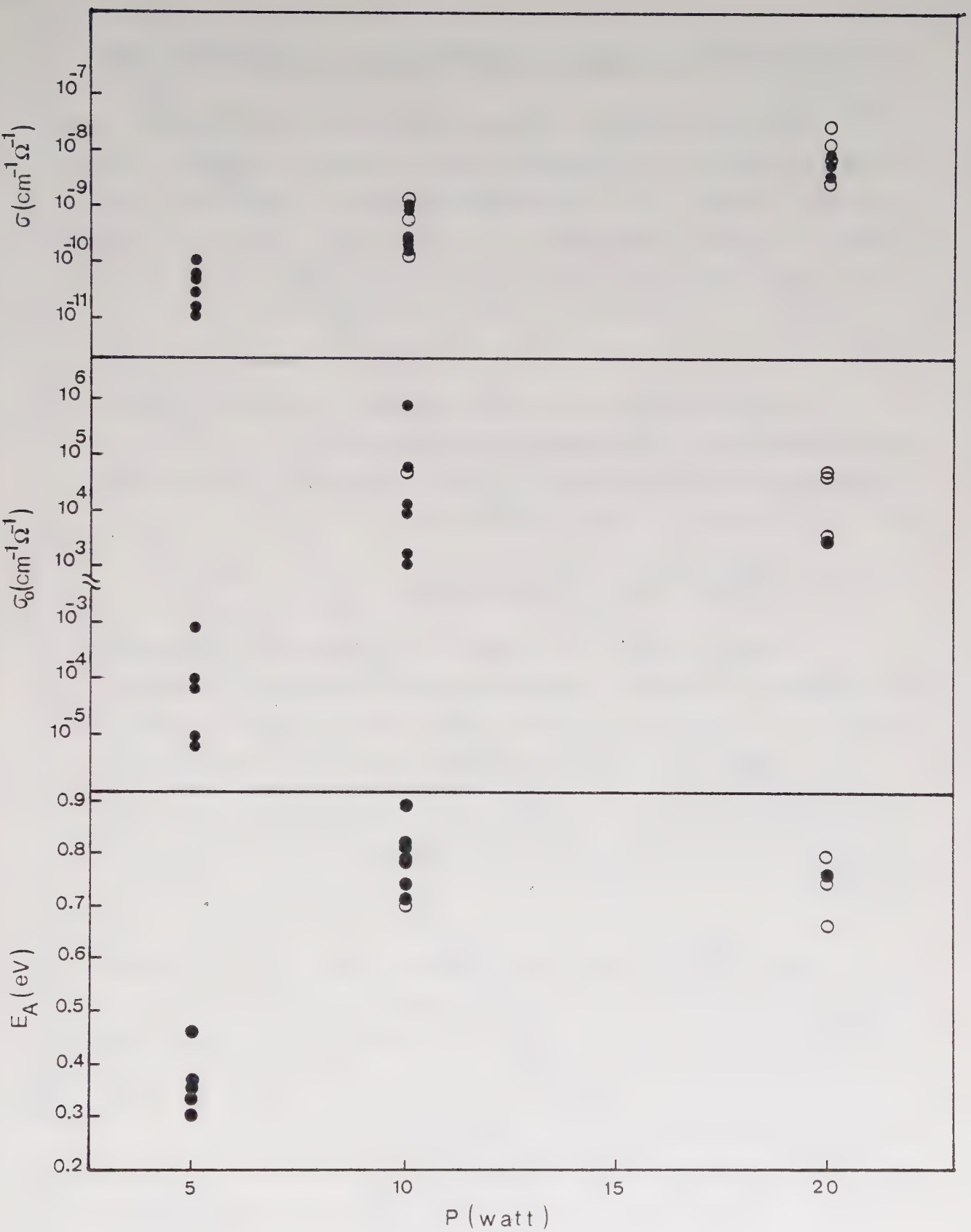

σ(cm⁻¹Ω⁻¹)
10⁻⁷
10⁻⁸
10⁻⁹
10⁻¹⁰
10⁻¹¹
σ₀(cm⁻¹Ω⁻¹)
10⁶
10⁵
10⁴
10³
10⁻³
10⁻⁴
10⁻⁵
E_A (eV)
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
5
10
15
20
P (watt)

Fig. (2.12)

2.5.2.3. Echantillons préparés à haute puissance de plasma (10 à 20 W).

Nous allons discuter d'abord l'allure de la variation de la conductivité en fonction de la température pour la première catégorie d'échantillons. Sur la Figure (2.13.) on distingue, suivant la température, deux régions différentes correspondant à deux mécanismes distincts de conduction. Nous allons discuter séparément chacune de ces régions et pour cela nous allons adopter la distribution de densité d'états déjà discutée au § (2.2.4.d.).

Il faudrait préciser ici qu'une troisième région à des températures encore plus basses a été observée (non représentée sur la Fig. 2.13.). Cette région a été observée dans la plupart des échantillons quelleque soit la puissance et elle sera discutée dans § (2.5.5.).

2.5.2.3.a. Conduction dans les états étendus.

Dans cette région le processus de conduction est activé avec une énergie d'activation allant de 0.65 à 0.98 eV, Fig. (2.12.). Dans le a-SiH le niveau de Fermi est situé non loin du milieu du gap entre E_x et E_y, Spear (1972, 1974). Nous supposons qu'il en est de même dans nos échantillons. A des temperatures relativement élevées, les energies d'activation sont alors de l'ordre de $(E_c - E_F)$ ou $(E_F - E_v)$ suivant le type n ou p de l'échantillon. Nous allons supposer ici que les échantillons sont de type (n).

Dans les états étendus, juste au-dessus de E_x, le libre parcours moyen est de l'ordre de la distance interatomique (voir § 2.1.). Le transport dans cette région pourrait être comparé à un mouvement Brownien, Cohen (1970) et la mobilité est donnée par les expressions (2.22.) à (2.25.). Elle est de l'ordre de 15 $cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$. La conductivité dans ce cas est donnée par l'expression (2.39.) que nous réécrirons ici :

$$\sigma = \sigma_o \exp\left[-(E_c - E_F)_o / kT\right] \qquad (2.39.)$$

On suppose une dépendance linéaire de $E_c - E_F$ en fonction de la température :

$$E_c - E_F = (E_c - E_F)_o - \delta T$$

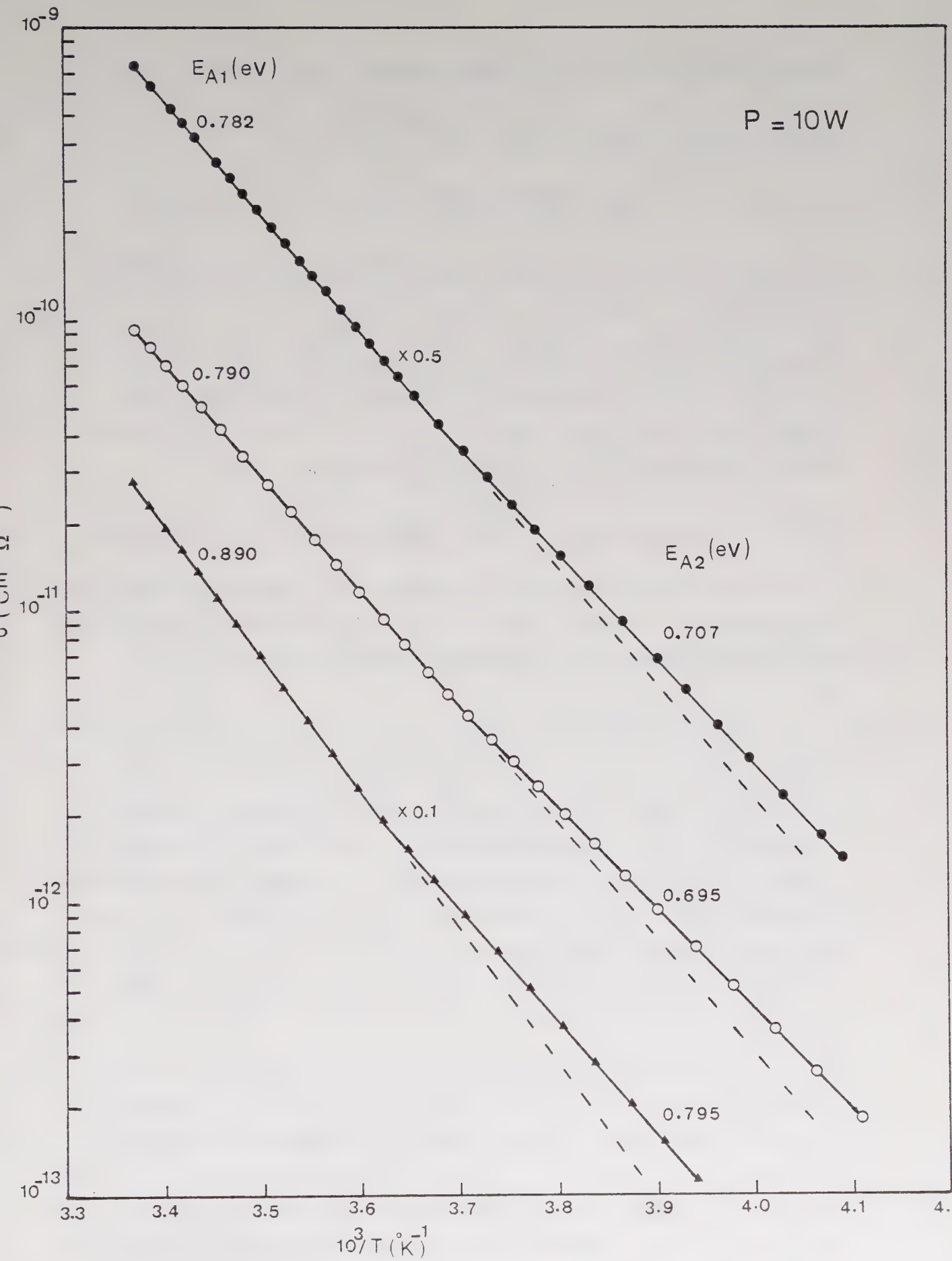

10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
10^{-13}
E_{A1}(eV)
0.782
P = 10W
x 0.5
0.790
E_{A2}(eV)
0.707
0.890
x 0.1
0.695
0.795
3.3
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
4.0
4.1
4.2
$10^3/T\ (^\circ K)^{-1}$

Fig.(2.13)

où nous identifions $(E_c - E_F)_o$ à E_a.

σ_o est donné par :

$$\sigma_o = eN(E_c)kT\ \mu_c \exp\left(\frac{\delta}{k}\right)$$

La valeur de σ_o peut être obtenue à partir des résultats expérimentaux en extrapolant la courbe de la conductivité vers $10^3/T = 0$, Fig. (2.13.). De l'expression de σ_o, Eq (2.41.), on peut estimer la valeur de densité d'états au seuil de mobilité $N(E_c)$. Prenons une valeur moyenne de $\sigma_o = 10^4\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$, $\mu_c = 15\ cm^2\ s^{-1}\ V^{-1}$ et $\exp\left(\frac{\delta}{k}\right) = 60$, Perrin et Solomon (1980), on obtient alors $N(E_c) = 2.5 \times 10^{21}\ eV^{-1}\ cm^{-3}$. C'est la valeur typique de densité d'états au seuil de mobilité dans a-SiH.

2.5.2.3.b. Conduction dans les états localisés dans la queue de bande.

Nous allons analyser le transport dans cette région en adoptant le modèle de saut à portée variable proposé par Grant et Davis (1974) et dont les aspects essentiels ont été développés au § (2.4.2.b.).

Lorsque la température diminue, la probabilité d'émission thermique à partir des états localisés près de E_A devient faible et un transfert d'un électron par saut à un site voisin (pas nécessairement le plus proche) devient plus probable. On s'attend dans ce cas à une énergie d'activation différente et donc à un changement de la courbe $\sigma = f(T)$. C'est ce qu'on observe sur la Fig. (2.13.). Ce changement de mécanisme donne naissance à un "décrochement", qui se situe à 265° K dans nos couches, suivi d'une pente dont l'énergie d'activation est inférieure de 0,07 à 0,12 eV à l'énergie d'activation liée à la conduction dans les états étendus. La conductivité dans cette région est donnée par les éqs. (2.53.) à (2.57.). A partir des résultats expérimentaux de la Fig. (2.13.) et l'éq. (2.53.) on peut estimer la valeur du coefficient de décroissance de fonction d'onde α^{-1} défini dans § (2.2.2.a.). Cette valeur sera comparée ensuite avec celle obtenue par d'autres méthodes. Dans ce calcul nous allons supposer que la largeur de queue de bande est de l'ordre de 0.2 eV. Des valeurs de l'ordre de 0.18 eV ont en effet été obtenues par Le Comber et Spear (1972). De la Figure (2.13.) on obtient pour la différence entre les énergies d'activation Δ des deux régimes une valeur moyenne de l'ordre de 0.1 eV.

De (2.39.) et (2.54.) on peut écrire :

$$\Delta \simeq (E_c - E_F) - (E_A - E_F + W_A)$$

où W_A est l'énergie du saut donné par (2.53.).

d'où $$W_A = (E_c - E_A) - \Delta$$

$$W_A = 0.2 - 0.1 = 0.1 \text{ eV}$$

Nous réécrirons ici l'expression (2.53.) de W_A :

$$W_A = \frac{3}{4} \left(\frac{8}{9}\right)^{3/4} \left[\frac{(\Delta E)^q \alpha^3 (kT)^{3-q}}{\pi N(E_c) q^q}\right]^{1/4}$$

Pour $\Delta E = 0.2$ eV, $W_A = 0.1$ eV, $N(E_c) = 2.5 \times 10^{21}$ cm^{-3} eV^{-1} et $q = 1$, on obtient $\alpha^{-1} = 3$ Å.
Cette valeur est identique à celle obtenue par Knotek (1975) en analysant le transport au voisinage du niveau de Fermi (voir § 2.5.5.). Il est évident que α^{-1} dépend de la largeur de queue de bande ΔE et de l'exposant q et par conséquent de la forme de queue de bande. Regardons maintenant quelles sont les implications sur α^{-1} si chacun de ces paramètres varie légèrement autour des valeurs données plus haut. Supposons que ΔE varie de 25 % autour de 0.2 eV, α^{-1} varie alors de 3.3 à 4.3 Å, soit de 23 % environ. Si l'exposant q varie d'autre part de 100 % (0.5 à 1.5), α^{-1} varie de 2.4 à 3.6 Å soit une variation de 33 % environ. Cette dispersion de la valeur de α^{-1} est bien inférieure à celle rapportée dans la littérature pour la valeur de α^{-1} au voisinage de niveau de Fermi, à savoir $\alpha^{-1} = 3$ Å, Knotek (1975), $\alpha^{-1} = 13$ et 17 Å, Abkowitz (1976).

La portée de saut R peut être calculée à partir de l'éq. (2.52.). Pour $\Delta E = 0.2$ eV, $\alpha^{-1} = 3$ Å, $N(E_c) = 2.5 \times 10^{21}$ cm^{-3}, on obtient R = 20 Å. Des résultats typiques se situent entre 20 et 40 Å, Mott et Davis (1979).

En conclusion, le modèle théorique adopté pour décrire le transport dans les deux régions de la Fig. (2.13.), explique qualitativement et quantitativement les résultats expérimentaux et les valeurs des différents

paramètres obtenues à partir de ce modèle sont raisonnables. Il faut noter cependant qu'un autre modèle a été proposé par Weiser et al (1974). Ce modèle est basé sur le transport par saut à portée fixe entre les plus proches voisins. Ce modèle n'est valable que si kT est comparable à la largeur de bande des états localisés, Mott et Davis (1979).

2.5.2.4. Echantillons préparés à basse puissance de plasma (5 W).

Les couches préparées à basse puissance de plasma possèdent des caractéristiques $\sigma(T)$ différentes de celles obtenues à haute puissance. La conductivité électrique en fonction de $(10^3/T)$ présente une seule énergie d'activation suivie d'une queue à des températures plus basses, Fig. (2.14.). Les énergies d'activation dans ce cas sont relativement faibles, 0.3 à 0.45 eV. Le domaine du courant où les énergies d'activation sont définies sur la Figure (2.14.) est relativement petit. Nous pensons qu'une énergie d'activation ne pourrait être définie que pour une variation supérieure à un ordre de grandeur. En réalité, comme nous allons le voir dans le § (2.5.3.3.), la partie linéaire de ces courbes, Fig. (2.14.), s'étend sur plus d'un ordre de grandeur à des températures plus élevées. Nous allons supposer ici aussi que le niveau de Fermi est situé non loin du milieu du gap, Madan et al. (1976). La question qui se pose est la suivante : quel mécanisme de transport pourrait conduire à des énergies d'activation si faibles ? Le raisonnement développé jusqu'alors montre que la conduction dans les états étendus de la bande de valence ou de la bande de conduction est exclu puisque ce mécanisme donne naissance à des énergies d'activation beaucoup plus importantes que celles observées. On peut remarquer que nos échantillons présentent un comportement similaire à celui des échantillons préparés par le groupe de Dundee à basse température de substrat. La valeur du terme préexponentiel, réduite d'un facteur 10^6, est typique de l'existence d'un mécanisme de transport par saut. L'énergie d'activation de 0.30 - 0.46 eV représente l'énergie $(\acute{E} - E_F + W)$. La position de E_F étant probablement au milieu de la bande interdite, on peut penser que le transport par saut se fait dans une bande d'états situéedans la bande interdite.

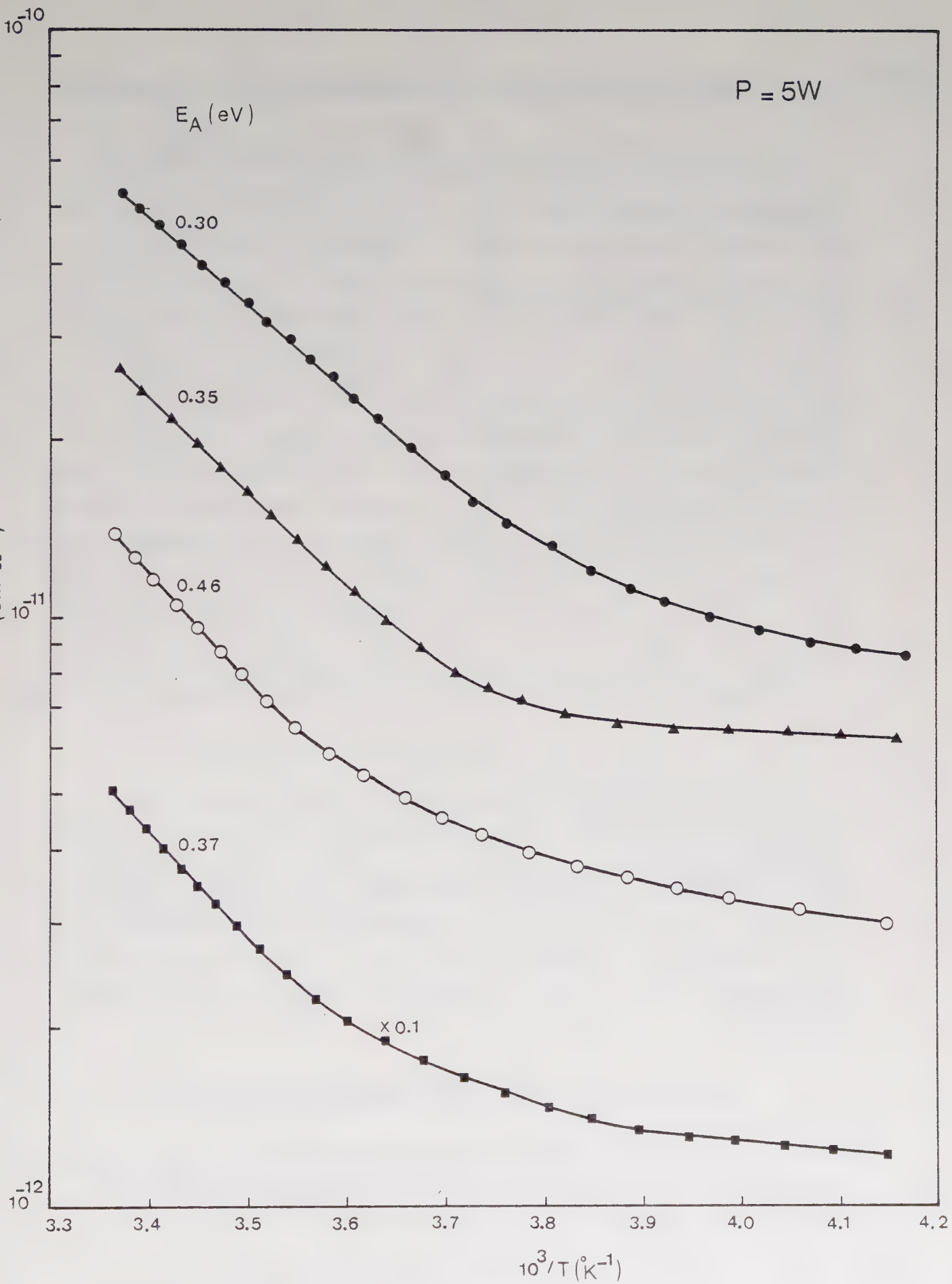

P = 5W
E_A (eV)
0.30
0.35
0.46
0.37
X 0.1
10^{-10}
10^{-11}
10^{-12}
3.3
3.4
3.5
3.6
3.7
3.8
3.9
4.0
4.1
4.2
$10^3/T\ (^\circ K^{-1})$

Fig.(2.14)

2.5.3. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE A HAUTE TEMPERATURE (300° K < T < 473° K).

Nous avons effectué un grand nombre de mesures de conductivité entre la température ambiante et 473° K. Sur la Fig. (2.15.), on montre, pour une série d'échantillons, $\log\sigma$ en fonction de $10^3/T$. La courbe (a) est une mesure sur a-SiH effectuée à l'Université de Dundee (Spear et al., 1980). Un aspect particulier de ces courbes est l'apparition d'une discontinuité dans l'énergie d'activation à des températures entre 430 et 453° K dans nos échantillons (a-SiHcl) et entre 420 et 435° K dans les échantillons a-SiH du groupe de Dundee. L'analyse donnée ici montre que cette différence est insignifiante et dépend essentiellement de la largeur de queue de bande. D'autres échantillons a-SiH préparés à Harvard et à Harburg et mesurés à Dundee montrent aussi une discontinuité dans la même région. Ce comportement de $\ln\sigma = f(10^3/T)$ à haute température a été observé aussi dans le a-Ge par Lewis (1975) et a été interprété en terme de polaron ou interaction entre phonon optique. Une explication simple a été avancée par William Paul (1980). Il a attribué ce phénomène à l'existence de deux phases dans l'échantillon. Mais cette suggestion n'explique pas pourquoi la discontinuité de $\ln\sigma = f(10^3/T)$ apparaît dans une gamme bien déterminée de la température (420 à 453° K), ni pourquoi le nombre de phases est limité à deux.

Toutes ces explications sont très simplistes pour tenir compte du comportement de la conductivité à haute température. Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous allons faire appel à un modèle proposé par Spear et al (1980). Ce modèle est intéressant car il donne un sens physique au facteur préexponentiel σ_0 et rend compte de la grande dispersion de ce même facteur dans la littérature. Les limites de ce modèle concernant le développement théorique seront brièvement discutées à la fin de cette partie.

2.5.3.1. Modèle de Conductivité à haute température ($T \gtrsim 420°$ K).

Il est d'une importance capitale de choisir un point de référence dans la distribution de densité d'états auquel toutes les autres énergies telles que E_F, E_c ou E_v sont référées.

Soit E_A l'énergie de référence. Sur la Figure (2.16.) on montre la distribution de densité d'états N(E) par rapport à E_A. On suppose que E_c et E_F sont dépendants de la température et que ces énergies se déplacent quand la température augmente, dans les directions indiquées par les flèches, Fig. (2.16.).
Les coefficients δ_f et δ_c sont définis par :

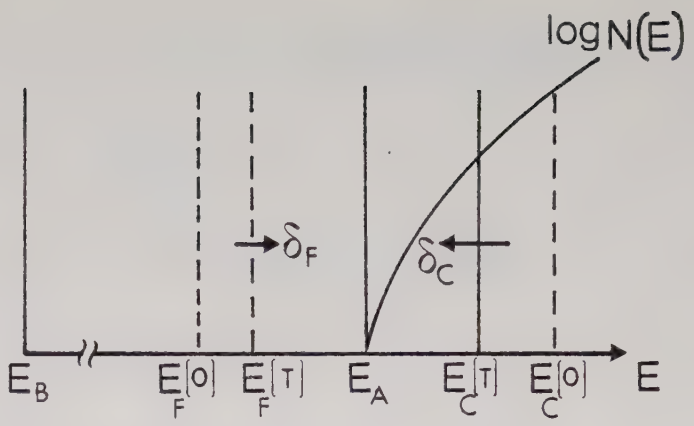


Fig. (2.16.) . Distribution de densité d'états dans la queue de bande. E_A est choisie comme une énergie de référence. Les directions de mouvement de $E_c(T)$ et $E_F(T)$ quand la température augmente sont montrées par des flèches.

$$E_c(0)-E_c(T)= \delta_c T \qquad (2.63.)$$

$$E_F(T)-E_F(0)= \delta_f T \qquad (2.64.)$$

où
$$E_c(T) - E_F(T) = E_c(0) - E_F(0) - \delta_c T - \delta_f T \qquad (2.65.)$$

La conductivité s'écrit alors :

$$\sigma = N_c e\, \mu_c \exp\left(\frac{\delta_c+\delta_f}{k}\right) \exp - \left(\frac{E_c(0)-E_F(0)}{kT}\right) \qquad (2.66.)$$

où $N_c = N(E_c)kT$ et μ_c sont la densité d'états et la mobilité à $E_c(T)$ respectivement. De (2.66.) on a :

$$\ln\sigma_0 = \ln\left[N_c e\, \mu_c \exp\left(\frac{\delta_f}{k}\right)\right] + \frac{\delta_c}{k} \qquad (2.67.)$$

le comportement de σ_0 est déterminé par δ_f et δ_c.

La valeur de δ_f peut être déterminée à partir de la variation du gap d'énergie estimé par Griffith (1977) en supposant que les variations de E_g et de $(E_A - E_F)$ sont identiques. Dans ce cas $\delta_f = 1.2 \times 10^{-1}$ eV K^{-1}.

Se basant sur le critère d'Anderson (§ 2.2.2.b.) et d'autres considérations concernant l'intégrale de recouvrement, Spear et al (1980) ont

donné l'expression de δ_c :

$$\delta_c = \frac{3\beta r}{1+\beta T+3\beta r T} \left[E_c(0) - E_A \right] \qquad (2.68.)$$

où β est une constante qui est de l'ordre de 10^{-1} k^{-1}, et

$$r = \left[\alpha^{-1}/R(E_c)\right]$$

où R est la distance moyenne entre des sites voisins.

En posant $Gk = \frac{3\beta r}{1+\beta T+3\beta r T}$, on a : $\delta_c = Gk \left[E_c(0)-E_A\right]$ (2.69.)

Il reste à déterminer β et r. Heureusement, le terme contenant β et r dans (2.68.) peut être déterminé expérimentalement. Le terme G vaut 27 eV^{-1} dans a-SiH. Nous allons l'évaluer plus loin dans les échantillons a-SiHcl (§ 2.5.10.).

En substituant (2.69.) dans (2.67.) on obtient :

$$\ln \sigma_o = \ln \left[N_c e\, \mu_c \exp(\frac{\delta f}{k}) + G\left[E_c(0)-E_A\right] \right] \qquad (2.70.)$$

Des considérations théoriques montrent que $N_c e\, \mu_c$ varie de 40 % entre 200 et 400° K. Sur une échelle logarithmique, ce changement n'affecte pas sérieusement cette analyse. Avec $N_c e\, \mu_c = 8\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$ et $\exp(\frac{\delta f}{k}) = 4$, on obtient ($\ln 32$) pour le premier terme dans (2.70.). Les résultats expérimentaux nous fournissent la valeur de σ_o, E_a et G. Injectant ces valeurs dans (2.70.) on pourrait déterminer $E_c(0) - E_A$, qui représente une propriété caractéristique de l'échantillon.

D'après l'équation (2.63.) et (2.69.), la position de $E_c(T)$ par rapport à E_A est donnée par :

$$E_c(0)-E_c(T) = \delta_c T = Gk \left[E_c(0)-E_A\right] T \qquad (2.71.)$$

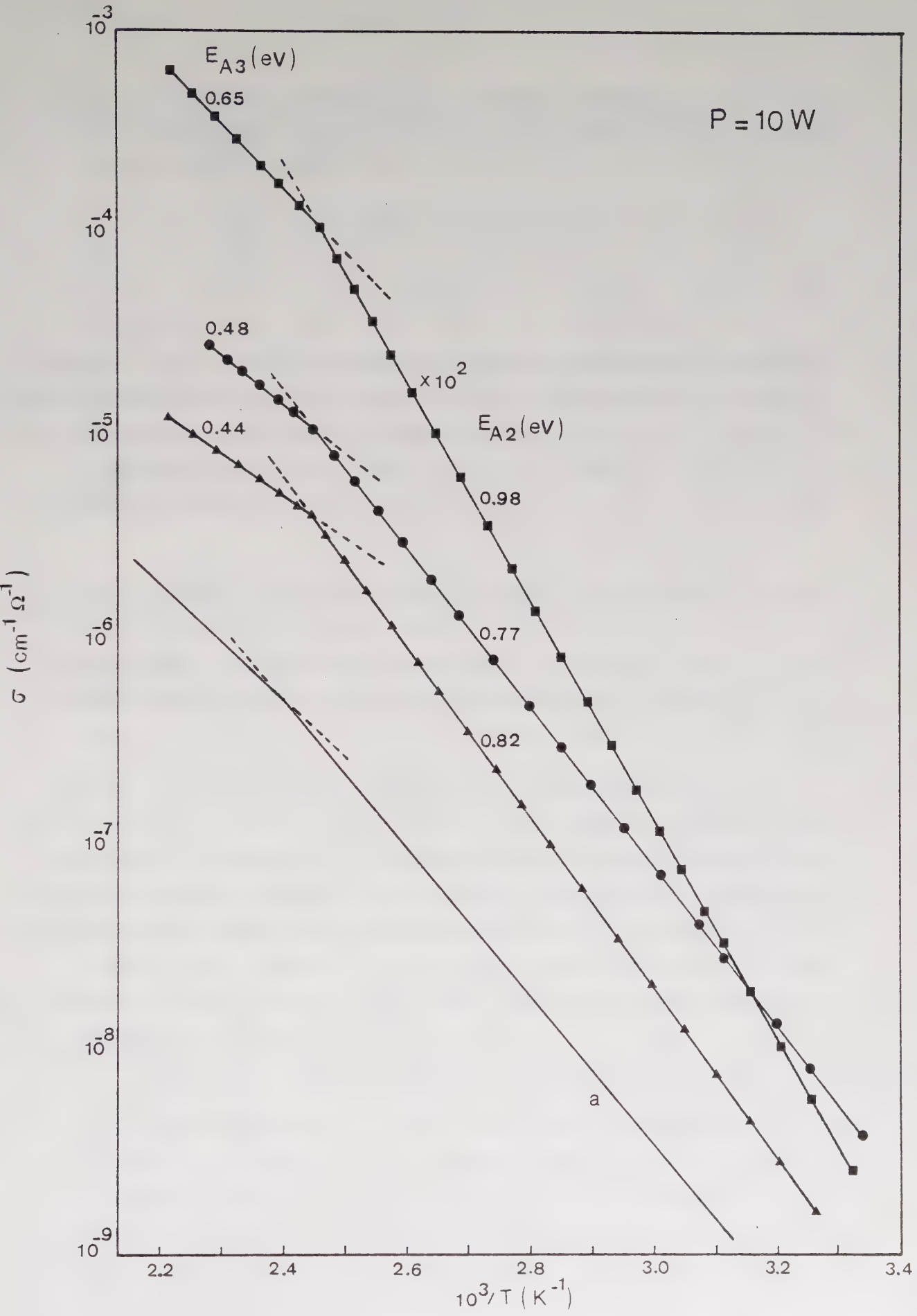

E_{A3}(eV)
0.65
P = 10 W
0.48
x 10^2
E_{A2}(eV)
0.44
0.98
0.77
0.82
a
10^{-3}
10^{-4}
10^{-5}
10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
σ (cm^{-1} Ω^{-1})
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
10^3/T (K^{-1})

Fig.(2.15)

En augmentant T, $E_c(T)$ va approcher E_A, Fig. (2.16.) et dans le cas limite, à $T = \acute{T}$: $E_c(T) = E_A$, (2.71.) s'écrit alors :

$$E_c(0) - E_A = \delta_c \acute{T} = Gk \left[E_c(0) - E_A\right] \acute{T}$$

où

$$\acute{T} = \frac{1}{Gk}$$

Cette valeur de température est indépendante de $\left[E_c(0) - E_A\right]$. D'après ce modèle, $E_c(T)$ va s'arrêter, une fois arrivé en haut de la queue de bande à E_A. Pour $T > \acute{T}$, $\delta_c T = E_c(0) - E_A$, qui reste constant indépendant de T. Ceci implique que l'énergie d'activation au-dessus de T va changer de $E_c(0) - E_F(0) = E_a$ à $E_A - E_F(0) = E_a - \left[E_c(0) - E_A\right]$ d'où le changement de pente de la fonction $\text{Log}\sigma = f(1/T)$.

2.5.3.2. Echantillons préparés à haute puissance (p > 10 W, T > 300° K).

Sur la Figure (2.15.) on montre $\ln\sigma = f(10^3/T)$ pour une série d'échantillons a-SiHcl ainsi que les résultats de Spear et al (1980) sur a-SiH.

Un test intéressant de ce modèle consiste à calculer la valeur de ϑ_0 donnée par l'équation (2.70.) et la comparer avec celle déduite des résultats expérimentaux. Sur le tableau (2.1.) on montre les résultats d'un tel calcul pour trois échantillons. D'après ce tableau, les valeurs théoriques de σ_0 sont différentes de celles déterminées expérimentalement.

Tableau (2.1.)

Echantillon Fig. (2.15)	E_a (eV)	G (ev^{-1})	$E_c(0) - E_1$ (eV)	σ_0($^{-1}.cm^{-1}$) Exp.	σ_0($^{-1}.cm^{-1}$) Thé.	σ_0Thé/ σ_0Exp.
a	0.773	28.50	0.27	2.4×10^4	7×10^4	2.9
b	0.81	28.20	0.30	4×10^4	1.5×10^5	3.75
c	0.98	28.78	0.31	1.3×10^6	2.4×10^5	0.184

Regardons maintenant les concepts fondamentaux de ce modèle. Le mouvement de E_c vers E_A implique que les états localisés se transforment en états étendus.

D'autres expériences optiques effectuées récemment par Spear et al (1981) confirment le mouvement de E_c vers E_A avec un coefficient δ_c cinq fois environ supérieur à δ_F. Comparons maintenant le déplacement de E_c prévu par les résultats d'expériences optiques, Spear et al (1981) avec celles obtenues expérimentalement d'après le modèle que nous venons de discuter. En supposant que la largeur de queue de bande (ΔE) est de l'ordre de 0.15 eV, qui est une valeur raisonnable, et en prenant $\delta_c = 1 \times 10^{-3}$ eVK^{-1}, Spear et al (1981), E_c atteint E_A à une température : $T = \Delta E / \delta_c = 450°$ K.

C'est la valeur typique où un changement de pente de $\ln\sigma = f(10^3/T)$ a lieu dans la Figure (2.15.). Sur le tableau (2.1.) on a représenté les résultats obtenus sur trois échantillons dont les caractéristiques sont quantitativement les plus proches de celles prévues par le modèle de Spear et al (1980). La valeur de σ_o calculée de (2.70.), pour certains de nos échantillons est de l'ordre de 10^6 cm^{-1} Ω^{-1}. Ceci implique des variations de σ_o dans nos couches allant de 10^3 à 10^6 cm^{-1} Ω^{-1} pour des conditions de préparations presque identiques. D'après le modèle présenté plus haut, cette variation est due à la largeur de queue de bande $\left[\Delta E = E_c(0) - E_A\right]$, voir équ. (2.70.). Une variation aussi importante de ΔE conduirait certainement à des positions différentes de décrochement dans les caractéristiques $\ln\sigma = f(T)$, Fig. 2.13.), Mott (1980). Nous n'avons pas observé un tel comportement dans nos échantillons. D'autre part, Overhef et Bayer (1980 a, b.) pensent qu'un mouvement du niveau de Fermi de 0.1 eV est possible s'il se trouve dans un minimum au milieu du gap. D'après les mêmes auteurs (voir Mott. 1980), le niveau de Fermi en fonction de la température arrive à une saturation ou même un changement de direction à environ 400° K. Un changement de 0.1 eV. de E_F pourrait expliquer le shift observé par Spear et Mott (1980). Cependant, un tel déplacement du niveau de Fermi n'a pas été observé, Roedern et al (1979). Mott (1980) suggère qu'une partie du shift est dû à la même cause que la diminution de Debye-Waller du gap d'énergie dans les semiconducteurs cristallins.

En conclusion, le modèle présenté ici rend compte qualitativement des résultats expérimentaux. L'accord quantitatif est moins bon et un développement théorique plus approfondi est indispensable pour une meilleure compréhension de ce phénomène.

2.5.3.3. Echantillons préparés à basse puissance,(P = 5 W, T > 300° K).

A hautes températures, les caractéristiques ($\ln\sigma = f(1/T)$ des échantillons préparés à basse puissance présentent un aspect bien particulier. Comme nous venons de le voir au §(2.5.2.4.) à des températures en-dessous de l'ambiante, une énergie d'activation pourrait être définie sur une petite région. Quand la température augmente au-dessus de l'ambiante, cette région s'étend sur plus d'un ordre de grandeur sur l'échelle de la conductivité et surtout sur 40 à 60° K (suivant l'échantillon) sur l'échelle de la température, Fig. (2.17.). Ceci confirme qu'une énergie d'activation pourrait bien être définie dans cette région de la caractéristique $\ln\sigma = f(1/T)$. A plus haute température (325 à 345° K) un changement important d'énergie d'activation a lieu. D'après la Figure (2.17.), ces énergies sont de même ordre que celles obtenues pour les échantillons préparés à haute puissance, § (2.5.2.3.a.) et §(2.5.3.2.). Les faibles énergies d'activation obtenues à T < 300° K ont été interprétées dans § (2.5.2.4.), en terme de mécanisme par saut à portée variable dans une bande d'états. A des températures plus élevées, la probabilité d'émission thermique vers les états étendus à E_c devient importante et la conduction dans ces états détermine le transport à ces températures. Quand la température augmente encore,E_c va s'approcher de E_A et un changement de pente de $\ln\sigma = f(1/T)$ va avoir lieu quand ces deux énergies (E_c et E_A) coïncident (voir § 2.5.3.1.).

2.5.4. EFFET DE RECUIT SUR LES PROPRIETES DE TRANSPORT.

Le recuit est une méthode efficace pour étudier la nature des défauts dans les matériaux amorphes. En chauffant un échantillon à une température donnée, il se produit entre autre, une évolution de la distribution atomique de certaines espèces. Cette température est généralement égale ou supérieure à la température de dépôt de la couche. Suivant la méthode et les conditions de préparation, une évolution différente des propriétés de transport est observée. C'est ainsi que les couches préparées par évaporation contiennent généralement un grand

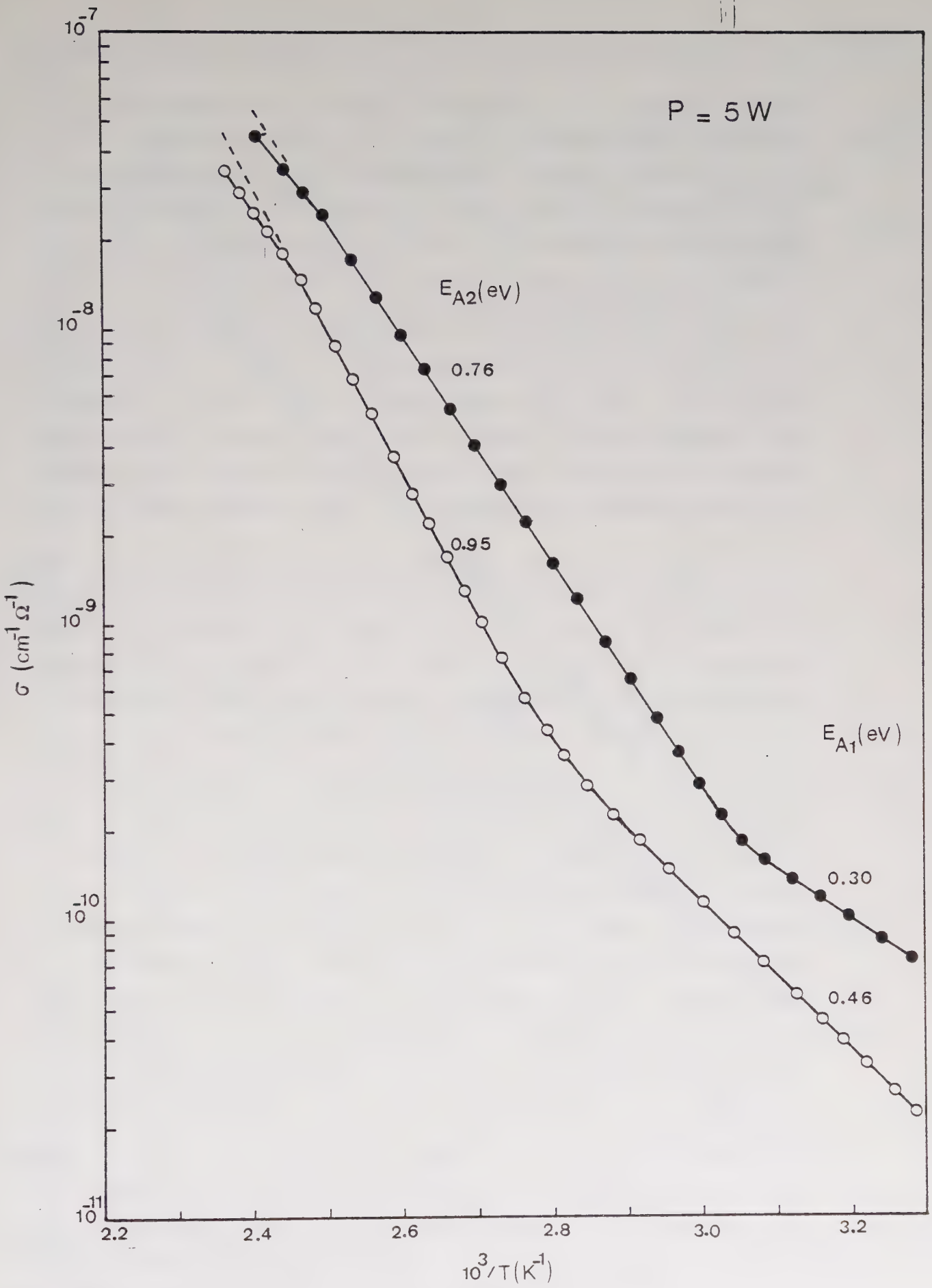

P = 5 W
E_{A2}(eV)
0.76
0.95
E_{A1}(eV)
0.30
0.46
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
σ ($cm^{-1}\Omega^{-1}$)
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
$10^3/T(K^{-1})$

Fig.(2.17)

nombre de défauts, et en effectuant un recuit à une température T_R supérieure à la température de dépôt Td, un atome d'hydrogène non lié (par exemple) pourrait satisfaire une liaison pendante réduisant ainsi le nombre de défauts. Beyer, Stuke et Wagner (1975) ont observé une diminution importante de la densité d'états au niveau de Fermi après l'implantation des couches a-Si avec l'hydrogène (création de défauts) suivie d'un recuit (guérison des défauts). Cette diminution de la densité de défauts est accompagnée d'un changement de mécanisme de transport. Des expériences complémentaires effectuées par Beyer et Stuke (1975) montrent que le bombardement des échantillons par l'hélium, l'oxygène ou l'hydrogène favorise soit le processus de transport dans les états étendus, soit celui par saut au niveau de Fermi suivant que le nombre de défauts augmente (bombardement avec l'He) ou diminue (avec H ou O).

Dans les matériaux préparés par décharge luminescente, le nombre de défauts est relativement faible et si l'échantillon est préparé dans des conditions "optimum", le recuit favorise de préférence la création des défauts plutôt que leur guérison. Sur la Figure (2.18.) on montre deux échantillons, l'un préparé à 5 watts (régime "basse puissance") (2.18.a.) et l'autre à 10 watts (régime "haute puissance") (2.18.b.), et recuit à 320° C pendant 30 minutes ($T_d \simeq 260°$ C). La caractéristique $\ln\sigma = f(1/T)$ de l'échantillon préparé à haute puissance, après recuit, montre une contribution importante du mécanisme de conduction par saut jusqu'à des températures relativement élevées (385° K). Une petite partie seulement de la caractéristique initiale avant le recuit a été préservée. La courbe $\ln\sigma = f(1/T)$ de l'échantillon préparé à basse puissance montre une diminution accentuée de l'énergie d'activation après recuit. Plusieurs interprétations pourraient être avancées pour expliquer ce comportement. Une explication possible est la diminution du gap de mobilité. Quand l'échantillon est recuit, l'exodiffusion de l'hydrogène ou son passage dans un état non lié conduit à une diminution du gap du matériau. Le mécanisme par lequel le chlore produit cet effet est différent de celui de l'hydrogène. Nos expériences de recuit montrent que la concentration totale de chlore dans l'échantillon demeure quasiment constante avec la température de recuit. Elles montrent aussi que la concentration de chlore lié à la matrice amorphe diminue moins vite en fonction de la température de recuit que la concentration d'hydrogène lié et que cette diminution s'accompagne de la formation de molécules

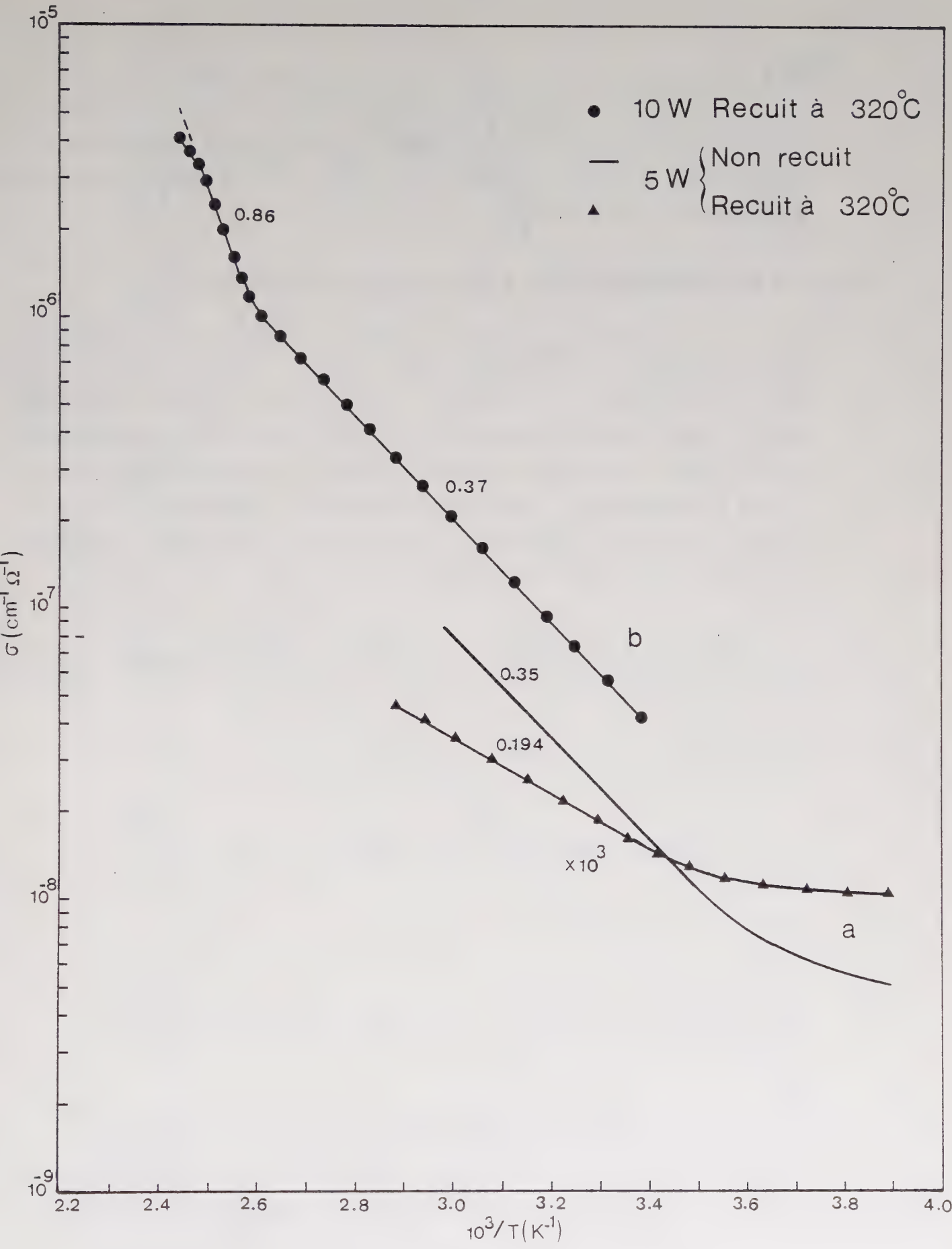

10 W Recuit à 320°C
5 W Non recuit
Recuit à 320°C
0.86
0.37
0.35
0.194
b
a
x 10^3
σ (cm^-1 Ω^-1)
10^3/T(K^-1)
10^-5
10^-6
10^-7
10^-8
10^-9
2.2
2.4
2.6
2.8
3.0
3.2
3.4
3.6
3.8
4.0

Fig.(2.18)

$SiCl_4$ et/ou $SiHCl_3$ (voir chap. 1 et réf. Kalem et al 1981). Les molécules, une fois formées, n'appartiennent plus au réseau, elles sont dans un état "non lié". La diminution du nombre d'atomes de chlore liés conduit aussi à un gap d'énergie plus faible, d'où une énergie d'activation plus petite, (voir aussi § (2.5.7.).

2.5.5. CONDUCTION PAR SAUT A PORTEE VARIABLE AU NIVEAU DE FERMI.

Si la densité d'état à E_F est finie, on s'attend à une contribution des porteurs près de E_F qui pourraient assurer le transport par saut entre les états localisés par un processus analogue à la conduction d'impuretés dans les semiconducteurs fortement dopés. Pour savoir si un tel mécanisme existait dans nos couches, nous avons analysé la variation de la conductivité en fonction de la température à très basse température où la contribution des autres mécanismes de conduction est négligeable. La conductivité dans cette région est donnée par : (voir Eqs. 2.58. à 2.60.) :

$$\sigma_{SF}(T)=\left[\frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}}\right]\nu_{ph}\left[\frac{N(E_F)}{\alpha kT}\right]^{1/2} \exp -\left[\frac{2(3/2\pi)^{1/4}\left[\alpha^3/kN(E_F)\right]^{1/4}}{T^{1/4}}\right] \quad ...(2.72.)$$

Cette équation peut s'écrire :

$$\sigma_{SF}(T) = \sigma_{0F}(kT)^{-1/2} \exp - \left(\frac{T_o}{T}\right)^{1/4} \quad (2.73.)$$

où :

$$\sigma_{oF} = \frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}}\nu_{ph}\left[\frac{N(E_F)}{\alpha}\right]^{1/2} \quad \text{et } T_o=16\left[(3/2\pi)\alpha^3/kN(E_F)\right] \quad (2.74.)$$

Sur la Figure (2.19.) on a porté $\ln\sigma_{SF}(T)$ kT en fonction de $(1/kT)^{1/4}$. Une relation linéaire est observée, à des températures inférieures à 200° K, en accord avec l'expression (2.73.). De la courbe expérimentale et la relation (2.73.), nous allons essayer de déterminer la densité

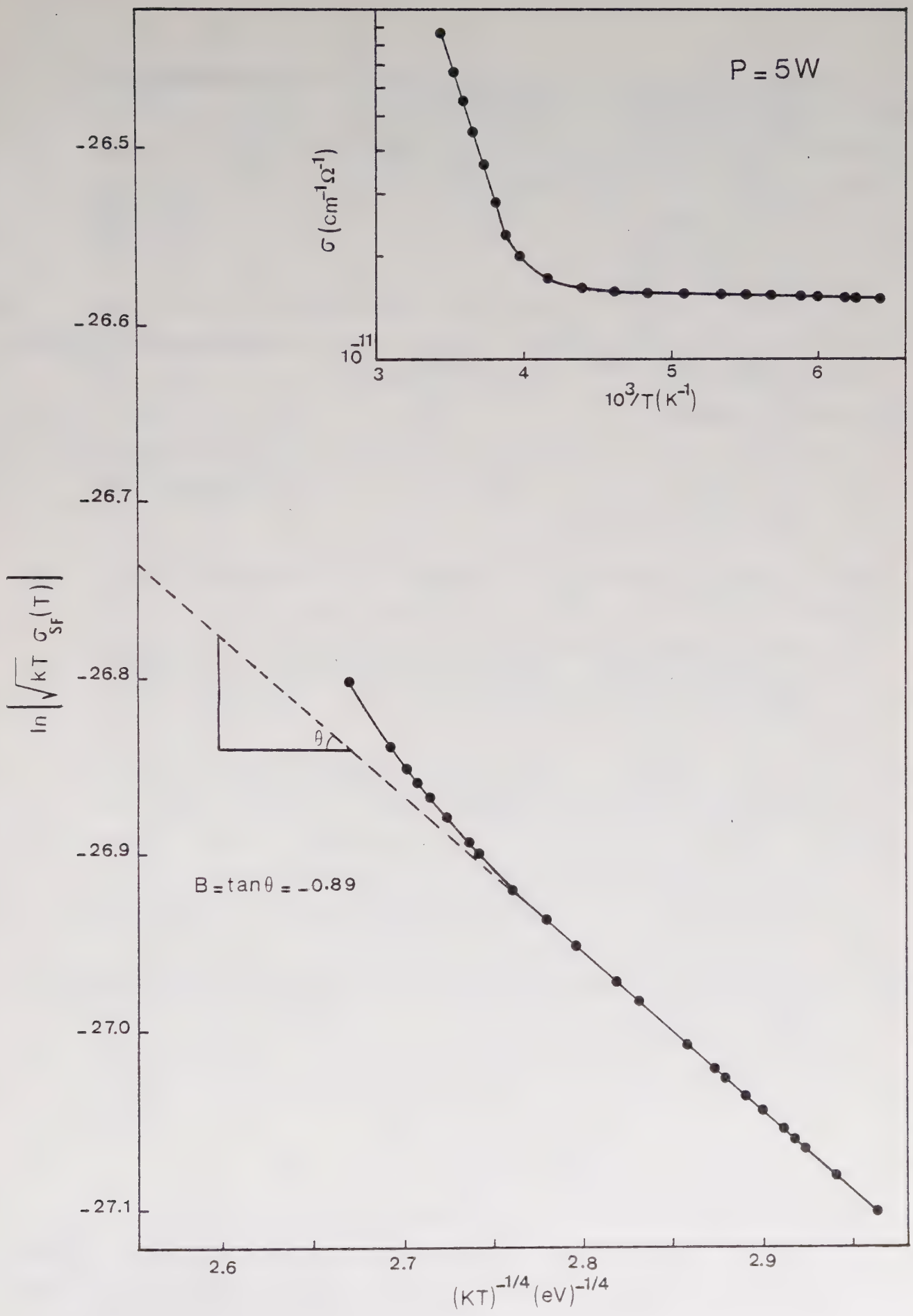

P = 5W
σ (cm⁻¹Ω⁻¹)
10⁻¹¹
3
4
5
6
10³/T(K⁻¹)
-26.5
-26.6
-26.7
-26.8
-26.9
-27.0
-27.1
ln |√(KT) σ_SF(T)|
θ
B = tanθ = -0.89
2.6
2.7
2.8
2.9
(KT)^-1/4 (eV)^-1/4

Fig. (2.19)

d'états au niveau de Fermi $N(E_F)$ et l'extension spatiale des fonctions d'onde α^{-1}. L'équation (2.73.) peut s'écrire sous la forme :

$$\ln\left[\sqrt{kT}\,\sigma_{SF}(T)\right] =$$

$$\ln(\sigma_{0F}) - (kT_o)^{1/4}\left(\frac{1}{kT}\right)^{1/4} \qquad (2.75.)$$

où $y = A - Bx$

où $y = \ln\left[\sqrt{kT}\,\sigma_{SF}(T)\right]$,

$$A = \ln(\sigma_{0F}) \text{ et } B = (kT_o)^{1/4} \text{ , } x = (1/kT)^{1/4} \qquad (2.76.)$$

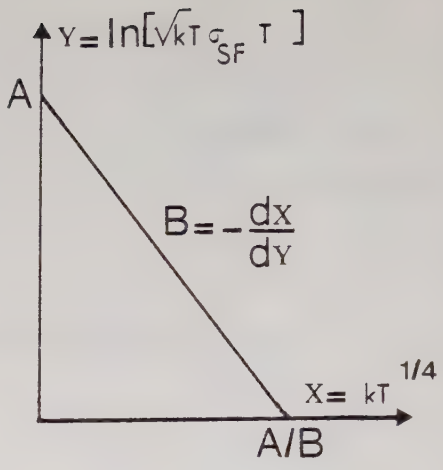


Fig. (2.20.) les intersections de l'expression (2.75.) pour déterminer $N(E_F)$ et α^{-1}.

L'intersection avec l'ordonnée ($x = 0$) donne : $y_o = A$. B peut être déterminée à partir de la pente, Fig. (2.20.). On obtient alors :

$$A = n(\sigma_{0F}) \quad \text{où : } A = \ln\left\{\frac{e^2}{2(8\pi)^{1/2}}\,\nu_{ph}\left[\frac{N(E_F)}{\alpha}\right]^{1/2}\right\} \qquad (2.77.)$$

$$B = (kT_o)^{1/4} \quad \text{où : } B = \left[16(3/2\pi)\,\alpha^3/N(E_F)\right]^{1/4} \qquad (2.78.)$$

Les valeurs de A et B déterminées de la Figure (2.19.) par la méthode décrite plus haut sont :

$$A = -\,24.46$$

$$\text{et} \quad B = -\,0.89\ (eV)^{1/4}$$

Ces valeurs peuvent être substituées dans (2.77.) et (2.78.), ce qui nous permet de calculer α^{-1} et $N(E_F)$ en résolvant simultanément ces deux équations. Nous allons cependant, injecter d'abord des valeurs raisonnables de α et de $N(E_F)$ dans (2.77.) et (2.78.) et voir si ces deux

équations prévoient des valeurs acceptables de ces deux paramètres α^{-1} et $N(E_F)$. Soit α^{-1} = 13 Å, Abkowitz et al (1976) et calculons $N(E_F)$ à partir de (2.77.) d'abord. Ceci donne $N(E_F) = 6.63 \times 10^{36}$ cm^{-3} eV^{-1}, une valeur impossible. En substituant la même valeur de α^{-1} dans (2.78.), on obtient $N(E_F) = 5.54 \times 10^{21}$ cm^{-3} eV^{-1}, qui est une valeur impossible aussi. En résolvant simultanément les équations (2.77.) et (2.78.), on obtient : $\alpha^{-1} = 3.76 \times 10^{-7}$ Å et $N(E_F) = 6.63 \times 10^{36}$ cm^{-3} eV^{-1}. Ces valeurs sont, une fois encore, impossibles. Knotek (1975) a étudié le mécanisme de saut à portée variable dans le a-Si et a-Ge. Les couches ont été préparées dans ce cas par évaporation sous vide. Il a trouvé une variation linéaire de log $[\sigma(T)]$ en fonction de $(1/T)^{1/4}$ s'étendant sur huit ordres de grandeur, quand la température varie entre 40° K et 300° K. Les valeurs déduites de ses résultats donnent α^{-1} = 3 Å et $N(E_F) = 3 \times 10^{19}$ par cm^{-3} eV^{-1} pour le a-Si. α^{-1} = 10 Å, $N(E_F) = 2 \times 10^{18}$ cm^{-3} eV^{-1} pour le a-Ge. Dans le cas de a-Si la valeur calculée à partir de ces résultats est en accord avec celle obtenue par des mesures d'effet de champ, Spear (1974). Un aspect important de ces résultats, est que l'équation (2.72.) est respectée, même à des températures proches de l'ambiante, tandis que le formalisme original présenté par Mott (1969) ne prévoit un tel comportement qu'à basse température. Brodsky et Gambino (1972) ont mesuré la conductivité en fonction de la température sur des échantillons préparés par évaporation sous vide. La conductivité $\sigma = f(1/T^{1/4})$ dans leurs couches suit une loi linéaire à des températures entre l'ambiante et 90° K. La densité d'états, au niveau de Fermi $N(E_F)$, calculée à partir de ces courbes est égale à 2×10^{31} cm^{-3} eV^{-1}. Des valeurs déraisonnables ont été obtenues aussi pour α^{-1} et $N(E_F)$ en résolvant (2.77.) et (2.78.) simultanément. Ce désaccord quantitatif entre l'expérience et la théorie a été attribué par ces auteurs aux hypothèses faites, en développant ce modèle. Ces hypothèses concernent la distribution des densités d'états l'expression de probabilité de tunnel et la dépendance énergétique de la densité d'états, et ils ont proposé une loi de la forme :

$$\sigma = \sigma_0 \exp - (T_0/T)^n$$

D'autre part, Mehra et al (1981), en analysant des résultats similaires, ont obtenu : $N(E_F) = 3.98$ à 4.18×10^{21} cm^{-3} eV^{-1} suivant l'échantillon. Ils ont proposé pour tenir compte de leurs résultats

expérimentaux d'utiliser un formalisme donné par Hill (1971), que nous écrivons ici :

$$\sigma = \left[eR^2 \nu_{ph} N(E_F) e^{-2\alpha R}\right] \exp(-\Delta E_2/KT)$$

où les différents paramètres ont leur signification habituelle, §(2.4.3.). L'énergie d'activation ΔE_2 a été déterminée à partir de la courbe $\sigma = f(1/T)$ et la valeur moyenne obtenue pour $N(E_F)$ dans ce cas est de l'ordre de 1×10^{20} cm^{-3} eV^{-1}. On remarque dans cette analyse que $\sigma(T)$ est une fonction de $(1/T^{1/4})$ dans un cas et de $(1/T)$ dans un autre cas. Nous pensons que la conductivité ne peut pas suivre à la fois une loi en $1/T^{1/4}$ et une autre en $1/T$. Lewis (1976) a obtenu aussi des valeurs déraisonnables de $N(E_F)$ et α^{-1} en analysant les résultats de $\sigma = f(T)$ sur des couches de a-Ge. Pour rendre compte des résultats expérimentaux, il a supposé un mécanisme de saut à portée fixe. Mott et Davis (1979) estiment que le saut à portée fixe n'est possible que si tout le domaine des états localisés est comparable à kT (voir aussi § 2.5.6.b.).

De la discussion développée plus haut, il s'avère que les expressions de σ_{OF} et T_o, éq. (2.73.) surestiment la valeur de $N(E_F)$. En réalité σ_{OF} contient un terme qui dépend de la fréquence des phonons ν_{ph}. Ce terme est très difficile à évaluer. Miller-Abraham (1960) ont donné : $\nu_{ph} = K R^2 W$ où K est une constante, R et W sont la portée et l'énergie de saut respectivement. Mott et Davis (1979) arguent que la loi de Miller-Abraham n'est pas appropriée dans la situation où des états localisés est plus grand que la longueur d'onde phonique. Emin (1974) argue que, pour des énergies de saut comparables ou supérieures au maximum d'énergie de phonons, ν_{ph} doit être extrêment faible. Si les états au niveau de Fermi sont faiblement localisés, Mott et Davis (1979) ont montré que $\nu_{ph} = \omega/(a\alpha)^3$ où a est la distance interatomique et ω la fréquence phononique.

En conclusion, malgré l'observation de la dépendance linéaire de $\ln(\sigma_{SF}\sqrt{kT})$ en fonction de $(1/T^{1/4})$ prévue par le modèle de Mott, éq. (2.72.), ce formalisme ne décrit pas, de façon quantitativement exacte, le transport à basse température. Dans notre cas, on remarque

finalement que l'équation (2.73.) donnée par Mott pour décrire le mécanisme de transport à basse température contient beaucoup d'hypothèses simplificatrices parmi lesquelles : l'indépendance énergétique de densité d'états à E_F, l'omission des processus multiphononiques et l'interaction électron-phonon.

2.5.6. L'EFFET STAEBLER-WRONSKI.

Staebler et Wronski (1977) ont rapporté pour la première fois un effet photoélectronique réversible, qui présente les aspects suivants, Fig. (2.21.) :

a) L'échantillon dans l'état (A) a une conductivité bien stable et constante. En éclairant l'échantillon, la conductivité va arriver rapidement à une valeur maximum. En prolongeant le temps d'éclairement, la conductivité (sous éclairement) va diminuer légèrement (d'un ordre de grandeur dans le cas de Staebler-Wronski).

b) En arrêtant l'éclairement, la conductivité diminue appréciablement et se stabilise dans un état (B) qui est bien inférieur à sa valeur initiale (état A).

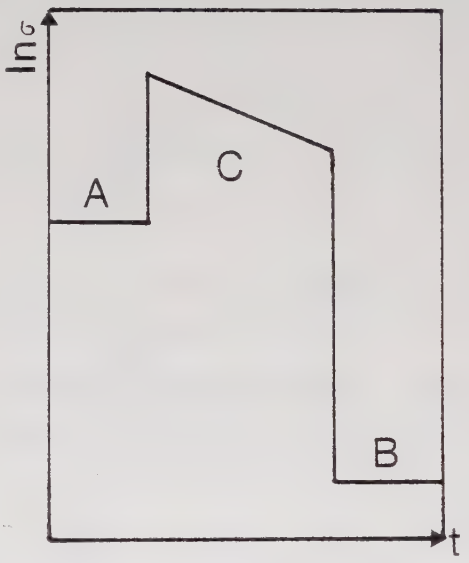


Fig. (2.21.). La conductivité en fonction du temps, avant (région A), pendant (région C) et après l'éclairement (région B). D'apres Staebler et Wronsky (1977).

c) La valeur initiale de la conductivité peut être restaurée par recuit à des températures supérieures à 150°C.

Cet effet a été observé dans des échantillons préparés par décharge capacitive dc et rf, Staebler et Wronski (1977), par décharge inductive, Fuhs et al (1978) et aussi dans des échantillons préparés à partir d'un mélange Silane-Argon, Tanielian et al (1978). Le changement de la conductivité dépend de l'intensité et de la durée d'éclairement. Staebler et Wronski ont observé une diminution de conductivité de quatre ordres de grandeur en éclairant l'échantillon avec 200 mW/cm^2 de lumière blanche (6000 à 9000 Å), pendant quatre heures. Un changement d'un facteur 50 a été observé par Tanielian et al (1978) en éclairant l'échantillon avec 1 mW pendant 30 min.

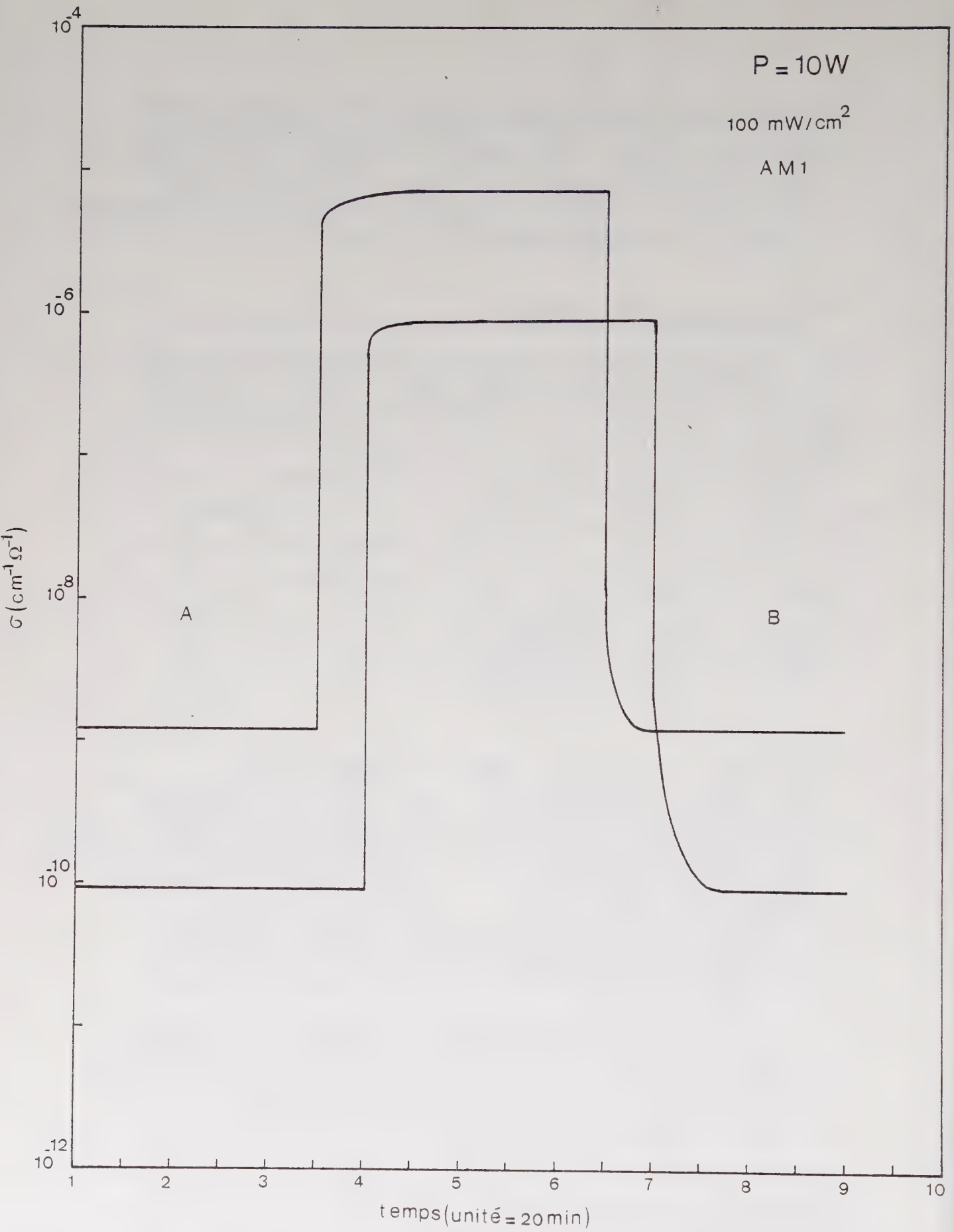

P = 10W
100 mW/cm2
AM1
A
B
σ (cm-1Ω-1)
10-4
10-6
10-8
10-10
10-12
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
temps (unité = 20 min)

Fig.(2.22)

Guha et al (1981) ont observé un changement d'un facteur 7 à 10 seulement en éclairant leur échantillon (préparé par discharge capacitif d_c) avec 150 mW/cm^2 de lumière blanche (6000 à 11000 Å) pendant 2 heures.

Pour savoir si cet effet existait dans nos échantillons, nous avons procédé à l'examen d'un grand nombre d'échantillons préparés aussi bien à haute puissance qu'à basse puissance en les plaçant dans une enceinte maintenue sous un vide de l'ordre de 10^{-2} torr. L'éclairement a été effectué par une source AM1 dont l'énergie est de 100 mW/cm^2. Sur la Figure (2.22.) on montre les résultats pour deux échantillons typiques. Les aspects essentiels du comportement de nos échantillons a-SiHcl sont les suivants :

i) La quasi absence de la diminution de la conductivité pendant l'éclairement, rapporté par Staebler et Wronski (1977), Guha et al (1981) et d'autres auteurs.
ii) En coupant l'éclairement, la conductivité diminue rapidement et approche la valeur d'équilibre d'une façon exponentielle.
iii) La valeur de l'état final de la conductivité, après éclairement, est la même que sa valeur initiale avant l'éclairement.

Ce comportement a été observé, pour les échantillons préparés à haute puissance et à basse puissance. Avant de discuter ces résultats, regardons d'abord quelles sont les origines de cet effet. Deux interprétations différentes ont été avancées pour expliquer cet effet :

i) La première est en terme de courbure de bande à l'interface couche-substrat, Salomon, Dietel et Kaplan (1978) ou à l'interface couche-air, Goodman et al (1980).
ii) La création de pièges dans le volume de la couche comme conséquence des changements structuraux.

Dans le premier cas, on a supposé que des charges positives, à la surface ou à l'interface, donnent naissance à une couche d'accumulation, d'une conductivité plus élevée, qui domine la conduction dans le film. Les électrons créés en éclairant l'échantillon neutralisent ces charges et par conséquent la courbure des bandes diminue sensiblement. La conductivité mesurée dans ce cas est celle du volume. Malgré

la possibilité de l'existence d'une couche d'accumulation à la surface, ou à l'existence qui conduit à l'effet Staebler-Wronski, il y a d'autres preuves qui montrent que ces couches d'accumulation ne sont pas toujours présentes. Les mesures d'effet de champ effectuées dans plusieurs laboratoires, indiquent une tension de bande plate voisine de zéro, ce qui implique l'absence de courbure de bande à l'interface couche-substrat, Guha et al (1981), Madan et al (1976). Des expériences de photoémission sur des couches préparées à Dundee montrent, d'autre part, que la charge à la surface des échantillons est inférieure à 10^{11} cm^{-2}, Williams et al (1979). Bapat et al (1981) ont obtenu la même valeur de conductivité en réalisant des configurations planar et "sandwiche" sur la même couche. Pour la configuration "sandwiche", des diodes Schottky ont été réalisées et la conductivité est celle de la résistance série de ces diodes. Nos résultats éliminent la possibilité de l'existence d'une couche de charge d'espace dans ces échantillons . Plus récemment, John et al (1981) ont préparé des échantillons a-SiH par évaporation. Ces échantillons ont été ensuite post hydrogénés par la technique de "theta-pinch plasma". L'effet Staebler-Wronski est complètement absent dans ces couches même pour des éclairements (200 mW/cm^2) prolongés et répétitifs pendant 12 heures. En conclusion, les couches d'accumulation à l'interface couche-substrat ou (et) couche-air ne sont pas systématiquement présentes.

D'autre part, des expériences sur des diodes Schottky montrent que le changement de conductivité pourrait être lié à un phénomène de volume. Jousse et al (1980), en exposant des diodes Schottky à un éclairement AM1, ont observé une augmentation de la résistance série de ces diodes. En mesurant la dépendance de la capacité en fonction de la fréquence, ces auteurs montrent que des états nouveaux ont été créés dans le gap après l'éclairement. Si ces états sont créés à cause d'un changement photostructural métastable, Staebler-Wronski (1977), alors la stabilité de nos couches vis à vis de l'éclairement indique que de tels états ne sont pas créés dans nos échantillons. Dans notre cas, on peut s'interroger sur l'influence du chlore sur la stabilité observée. Les halogènes ont généralement des énergies de liaison Si-Halogène supérieures à celles de Si-H. L'énergie de liaison Si-cl est de 90 Kcal/mole comparée à 77.7 Kcal/mole, pour la liaison Si-H, ce qui conduit à des liaisons plus stables (voir chap. 1) et donc à une diminution probable des effets photostructuraux. Il ne faut pas exclure, cependant, pour

les échantillons "basse puissance" l'explication d'un blocage de la courbure de bande (c'est à dire l'impossibilité de la moduler) à l'interface couche-substrat par suite de l'existence d'une densité importante d'états dans le gap de ce type de matériau.

2.5.7. Corrélation entre le spectre infrarouge et le mécanisme de transport des porteurs.

Nous allons discuter ici la possibilité de corréler l'existence de certains modes de vibration infrarouge avec le mécanisme de transport. Pour essayer d'établir cette corrélation, nous allons comparer d'abord les spectres infrarouge des échantillons préparés à basse puissance (5 W) avec celui des échantillons préparés à haute puissance (> 10 W).

Les différences essentielles entre ces deux spectres sont les suivantes :

- Les échantillons préparés à 5 W. sont caractérisés par un mode de vibration intense à 545 cm^{-1}, que nous avons attribué aux configurations du type SiHCl, SiHHCl, SiHClCl, (voir chapitre 1). Lorsque la puissance augmente à partir de 5 W, le mode à 545 cm^{-1} subsiste d'abord, puis disparait progressivement. Il est remplacé par une bande large située à 500 cm^{-1} attribuée à l'interférence entre un mode localisé et un continuum de phonons de la matrice amorphe.

- A basse puissance (5 W) une bande relativement intense apparait à 740 cm^{-1}. L'intensité de cette bande est considérablement réduite lorsque les échantillons sont préparés à des puissances de 40 watts.

Quand la puissance augmente de 5 à 20 Watts, l'intensité relative de bandes de bascule à 640 cm^{-1}, des bandes d'élongation à 1990 cm^{-1} et 2110 cm^{-1} ainsi que les bandes de cisaillement à 895 cm^{-1} et 845 cm^{-1}, augmente, puis reste constante. Ceci implique que la quantité totale des espèces Si-H, SiH_2 et SiH_3 s'accroit lorsque la puissance varie dans la gamme 5-20 Watts. De plus, lorsque la puissance augmente, les espèces à 1990 cm^{-1} sont relativement plus abondantes que les espèces à 2110 cm^{-1}.

D'autre part, les mesures de densité de spinspar R.P.E. montrent que le nombre de spinsdiminue d'un facteur 2 au maximum, entre 5 et 40 watts.

De l'ensemble de ces résultats, il ressort que l'augmentation de la puissance R.F. délivrée au plasma a un double effet :

- l'augmentation de la teneur en hydrogène principalement des espèces monohydrides Si-H, Fig. (1.3.), la teneur en espèces du type SiH_2 ne variant pas.

- la diminution des espèces du type SiHCl, SiHClCl, SiHHCl dans lesquelles les atomes d'hydrogène et de chlore sont attachés au même atome de silicium.

Le changement dans le mécanisme de transport se produisant entre 5 et 10 watts, il semblerait que l'amélioration de la qualité électronique du matériau soit induite davantage par l'augmentation de la teneur en espèces Si-H que par la diminution des espèces du type SiH_xCl_y.

CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre les mécanismes de transport pour des échantillons préparés à différentes puissances de plasma. Nous avons essayé d'autre part, de corréler cette étude avec la densité de défauts dans la bande interdite.

- A 300° K, des conductivités de l'ordre de 10^{-9} à 10^{-11} cm^{-1} Ω^{-1} ont été mesurées sur des échantillons contenant 4 à 8 % at. de chlore et 5 à 9 % at. d'hydrogène. Nous avons trouvé que le mécanisme de transport était différent, à 300° K dans les échantillons préparés à des puissances de plasma supérieures à 10 watts et dans ceux préparés à des puissances inférieures à 10 watts.

Echantillons préparés à $P \geqslant 10$ watts :

A $T > 265°$ K, la conductivité électrique des échantillons préparés à des puissances de plasma égales ou supérieures à 10 watts est caractérisée par une énergie d'activation de l'ordre de 0.8 eV et une valeur du facteur préexponentiel ϑ_0 de l'ordre de 10^4 cm^{-1} Ω^{-1}. Ce sont des valeurs typiques caractérisant la conduction dans les états étendus.

A $T < 265°$ K, le transport est assuré par saut à portée variable dans la queue de la bande de conduction. Les paramètres de transport calculés dans cette région à partir du modèle proposé sont quantitativement acceptables.

Echantillons préparés à $P < 10$ watts :

A $340 > T > 280°$ K environ, les échantillons préparés à basse puissance de plasma (5 W) présentent une énergie d'activation de l'ordre de 0.4 eV et un facteur préexponentiel ϑ_0 de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1} Ω^{-1}. Ce sont des valeurs typiques de transport dans les états localisés de la bande interdite. A $T > 340°$ K environ, les énergies d'activation et les facteurs préexponentiels sont conformes avec le transport dans les états étendus.

Dans les deux catégories d'échantillons on observe une diminution de l'énergie d'activation pour $T > 430°$ K. Nous avons expliqué ce comportement en nous appuyant sur le modèle proposé par Spear et al (1980). Dans ce modèle, le seuil de mobilité E_c se déplace vers E_A avec un coefficient de température $\delta_c \simeq 10^{-3}$ eVK^{-1}. Malgré l'accord qualitatif de ce modèle avec nos résultats expérimentaux, l'accord quantitatif, est moins concluant.

Nous avons essayé de corréler les mécanismes de transport avec l'évolution des spectres de transmission dans l'infrarouge en fonction de la puissance. Le résultat de cette analyse montre que les modes à 545 cm^{-1} et à 740 cm^{-1}, attribués respectivement aux modes d'élongation SiCl et pourraient être en partie responsables d'une densité de défauts dans la bande interdite, capable de contrôler le mécanisme de transport. L'amélioration de la qualité électronique du matériau peut être associée aussi à une augmentation des espèces SiH monohydrides (sans chlore) au détriment des espèces SiHCl.

De l'ensemble de ces résultats, il s'avère que les échantillons a-SiHCl préparés à haute puissance de plasma ont des propriétés de transport comparables à celles de a-SiH préparés par décharge luminescente dans des conditions favorables. Les échantillons a-SiHCl préparés à basse puissance de plasma possédent, par contre, une densité importante de défauts dans la bande interdite. Dans ce cas, certaines configurations de l'hydrogène et du chlore sont responsables, au moins en partie, de cette densité de défauts.

CHAPITRE III

PROPRIETES OPTIQUES, PHOTOCONDUCTIVITE ET CINETIQUE DE RECOMBINAISON DANS *a*-SiHCl

INTRODUCTION 103

3.1. SEUIL FONDAMENTAL D'ABSORPTION 105

3.1.a.) Expression du coefficient d'absorption optique 105
3.1.b.) Résultats et discussion 107

3.2. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE 109

3.3. PHOTOCOURANT D'UN ECHANTILLON DE DIMENSION FINIE 110

3.4. DUREE DE VIE ET RECOMBINAISON DES PORTEURS HORS D'EQUILIBRE 111

3.5. REPONSE SPECTRALE 114

i) $h\nu > 1.8$ eV
ii) $1.8 > h\nu > 1.5$ eV
iii) $h\nu < 1.5$ eV

3.6. RECOMBINAISON DES PORTEURS HORS D'EQUILIBRE 118

3.6.a.) Recombinaison linéaire $i_p = I^{\beta}$ ($\beta = 1$) 118
3.6.b.) Recombinaison quadratique $i_p = I^{\beta}$ ($\beta = 0.5$) 120
3.6.c) Modèle de recombinaison tel que :
$i_p = I^{\beta}$ $(0.5 < \beta < 1)$ 121

3.7. VARIATION DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DE L'INTENSITE DANS a-SiHCl 123

3.8. LA PHOTOCONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE 128

3.8.1.) Introduction 129
3.8.2.) Description générale 128
3.8.3.) Expression de la photoconductivité pour un centre recombinant profond 130

3.8.3.a.) Echantillons préparés à haute puissance 136

3.8.3.b.) Echantillons préparés à basse puissance 141

3.9. LE PRODUIT $\eta \mu \tau$ 146

3.10. CONCLUSION 151

INTRODUCTION.

Nous avons montré dans le premier chapitre que le chlore présente des bandes caractéristiques en transmission infrarouge. Nous en avons conclu qu'il est lié à la matrice. Dans ce cas on s'attend à ce que la largeur de la bande interdite soit influencée par la présence du chlore lié. Pour mettre en évidence un tel effet, nous allons étudier, dans la première partie de ce chapitre, la variation du coefficient d'absorption (α) dans le domaine visible et proche infrarouge du spectre. Ces mesures nous permettront de déterminer la largeur de la bande interdite, qui sera comparée avec celles obtenues pour a-SiH et a-SiHF.

Nous présenterons dans la deuxième partie de ce chapitre la variation du photocourant en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente (réponse spectrale). A partir de ces mesures nous allons déterminer la largeur de la bande interdite optique qui sera comparée avec celles obtenues par la même méthode dans a-SiH et a-SiHF. La réponse spectrale nous permettra aussi, comme nous allons le voir dans cette partie du chapitre, d'avoir des informations sur la distribution de densité d'états, le produit ($\eta\mu\tau$) et la recombinaison superficielle.

L'étude de la variation du photocourant, en fonction de l'intensité de la lumière incidente, peut fournir des informations sur la nature de la recombinaison (monomoléculaire, bimoléculaire, etc...), ainsi que sur la densité et la distribution des défauts. Cette étude sera faite pour des échantillons préparés à des puissances différentes de plasma.

Une grande partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude du photocourant en fonction de la température ($473° K \geqslant T \geqslant 77° K$), pour des échantillons préparés à basse et à haute puissance.
Pour décrire la cinétique de recombinaison dans nos échantillons, nous

allons présenter un modèle mathématique dont les différents aspects seront comparés aux résultats expérimentaux.

3.1. SEUIL FONDAMENTAL D'ABSORPTION.

La compréhension des aspects essentiels du seuil fondamental d'absorption dans les matériaux amorphes est d'importance capitale pour mieux élucider les phénomènes régissant la photoconductivité et la photoluminescence. Avant de discuter les résultats expérimentaux, nous allons présenter d'abord le modèle de Tauc (1970) pour calculer la constante optique. Nous comparerons ensuite les résultats de ce modèle avec ceux prévus par le modèle de David et Mott (1970).

3.1.a. EXPRESSION DU COEFFICIENT D'ABSORPTION OPTIQUE.

En supposant que l'élément de matrice des transitions soit constant et indépendant de la nature de l'état initial ou final (étendu ou localisé), le coefficient d'absorption s'écrit, Tauc (1970) :

$$\alpha(\omega) = \frac{8\pi^4 e^2 \hbar a}{n_o c\, m^2} \int \frac{N_v(E) N_c(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega}\, dE \qquad (3.1.)$$

où c est la vitesse de la lumière, n_o l'indice de réfraction, $N_v(E)$ est la densité d'états dans le haut de la bande de valence, $N_c(E)$ est la densité d'états au bas de la bande de conduction.

$$\text{Si} \quad N_v(E) = \text{const.}\ (E_B - E)^p$$
$$\text{et} \quad N_c(E_B) = \text{const.}\ (E - E_A)^s \qquad (3.2.)$$

où E_A et E_B sont définis dans la Figure (2.6.).
et en faisant la substitution,

$$x = \frac{E_A - \hbar\omega - E}{E_A - \hbar\omega - E_B} \quad \text{dans (3.1.) on obtient}$$

$$\alpha(\omega) = \text{const.} \left[\int_0^1 (1-x)^p x^s dx \right] \frac{(\hbar\omega - E_o)^{p+s+1}}{\hbar\omega}$$

où $E_o = E_A - E_B$. (3.3.)

La quantité dans l'intégrale est donnée par : $\frac{\Gamma(s+1)\ \Gamma(p+1)}{\Gamma(s+p+2)}$

En supposant que les bandes sont paraboliques, $s = p = \frac{1}{2}$, on obtient :

$$\alpha(\omega) = Q\ \frac{(\hbar\omega - E_o)^2}{\hbar\omega} \qquad (3.4.)$$

où Q est une constante.

Davis et Mott (1970) ont obtenu la même loi en supposant que la densité d'étatsdans la queue des bandes est une fonction linéaire de l'énergie et que

$$N(E_c) = N(E_v)\ ,\quad E_c - E_A = E_B - E_v = \Delta E$$

Dans ce cas :

$$Q = \frac{(4\ /n_o e)}{\Delta E}\ \sigma_{min.} \qquad (3.5.)$$

où la conductivité métallique σ_{min} est donnée par :

$$\sigma_{min} = \frac{2\pi e^2\ \hbar^3}{m^2}\ \left[N(E_c)\right]^2$$

et
$$E_o = E_A - E_v \quad si \quad E_A - E_v < E_v - E_B$$
$$E_o = E_c - E_B \quad si \quad E_c - E_B < E_A - E_v \qquad (3.6.)$$

En comparant (3.6.) avec (3.3.), on s'aperçoit que le modèle de Tauc prévoit un gap optique plus faible que celui de Davis et Mott. Le gap optique dans nos couches, comme nous le verrons plus loin, est de l'ordre de 1.8 eV, ce qui implique, en supposant que E = 0.2 eV, un gap de mobilité de 2 eV en adoptant le modèle de Davis et Mott et de l'ordre de 2.2. eV d'après le modèle de Tauc.

3.1.b. RESULTATSET DISCUSSION.

La densité optique et la transmission des couches de silicium amorphe hydrogéné et chloré déposées sur Corning glass 7059 ont été mesurées en utilisant un spectrophotomètre Cary 17.

Dans la région d'absorption (0.7 - 2 eV), l'indice de réfraction et l'épaisseur des couches ont été déterminés par l'étude détaillée des interférences et plus précisemment de la valeur et la position énergétique de minimum et maximum des franges d'interférence, Kalem (1981). L'indice de réfraction dans nos couches est typiquement 3.5. à 0.7 μm. Cette valeur est comparable aux valeurs normalement trouvées pour des couches de a-SiH préparées par décharge luminescente, Zanzucchi et al. (1977), Brodsky et al. (1980).

En supposant une densité d'états parabolique et un élément de matrice constant et indépendant de la nature des états initial et final, $\alpha\hbar\omega$ s'écrit (voir § 3.1.a.) :

$$(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = \acute{Q}(\hbar\omega - E_o)$$

Le gap optique E_o est déterminé en extrapolant $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$ vers $\alpha = 0$. La Figure (3.1.) montre $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour un échantillon contenant 6.5 % at. de chlore. La concentration en hydrogène dans les différents échantillons a été calculée en intégrant les modes de bascule à 640 cm^{-1}. Pour l'échantillon de la figure (3.1.), l'absorption intégrée donne 150 cm^{-1}, tandis que le gap optique est de 1.8 eV. Cette valeur est comparable à la valeur du gap optique dans a-SiHF, Madan et al. (1979), mais elle est plus élevée que celle obtenue par Plattner et al. (1980), dans des échantillons a-SiHcl. La corrélation entre le gap optique et la quantité d'hydrogène dans le a-SiH sont bien connues pour les échantillons préparés par décharge luminescente, Tsai et al. (1979), Cody et al. (1980), Solomon et al. (1979) et aussi pour les échantillons préparés par sputtering, Bruyère et al. (1980), De Neuville et al. (1980).

Puisque l'absorption intégrée des bandes SiH et SiH_2 et, par conséquent, la quantité d'hydrogène lié est au moins trois fois plus

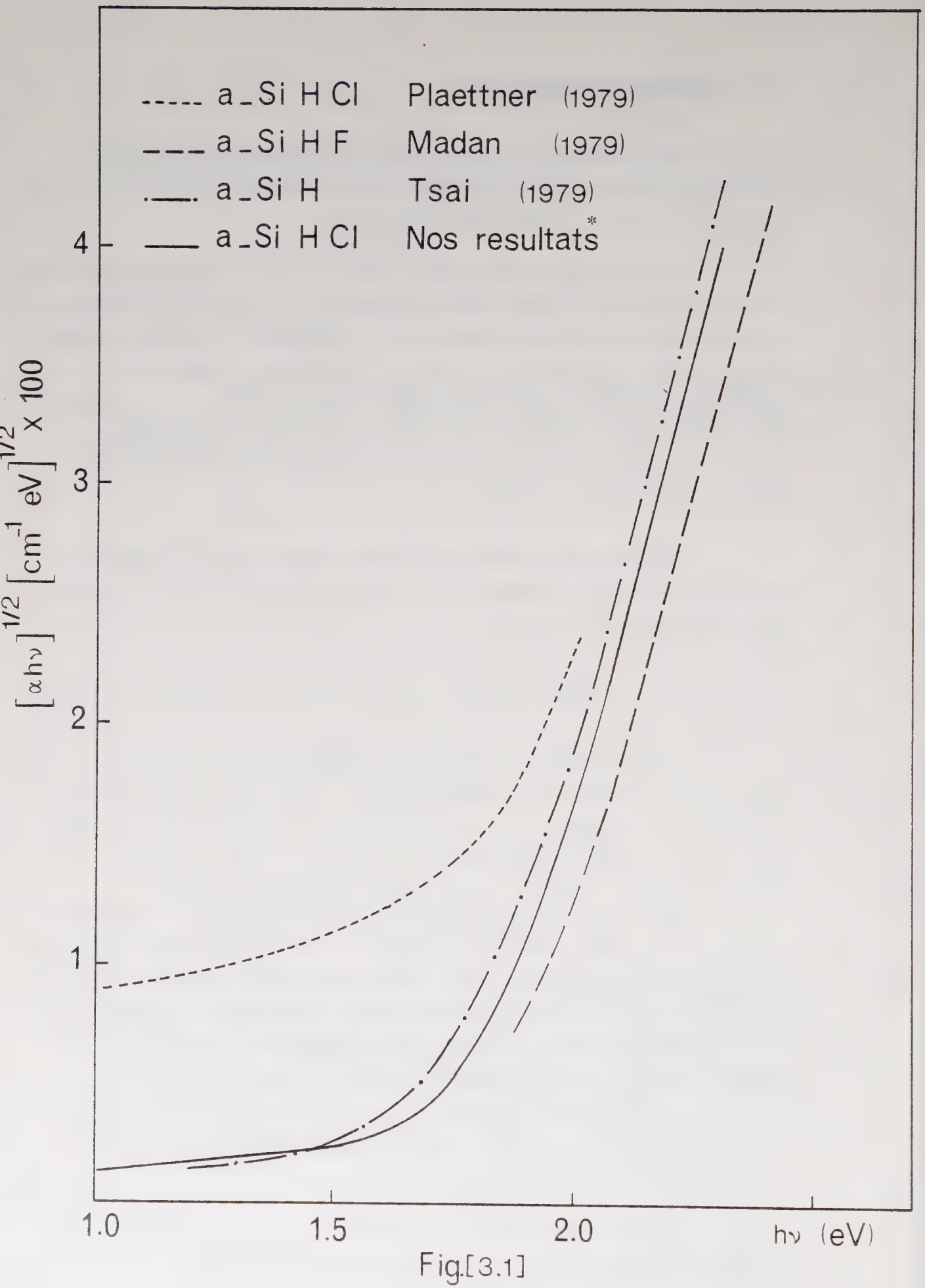

a_Si H Cl Plaettner (1979)
a_Si H F Madan (1979)
a_Si H Tsai (1979)
a_Si H Cl Nos resultats*
4
3
2
1
$[\alpha h\nu]^{1/2}\,[cm^{-1}\ eV]^{1/2} \times 100$
1.0
1.5
2.0
$h\nu$ (eV)

Fig.[3.1]

faible dans nos échantillons que dans a-SiH avec la même valeur du gap optique (1.8 eV), on en déduit alors que la valeur relativement élevée de E_o dans nos couches est due à la fois à la présence d'hydrogène et de chlore liés.

3.2. DESCRIPTION PHENOMENOLOGIQUE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE.

Nous allons présenter ici certains concepts phénoménologiques simples de la photoconductivité qui nous serviront dans la suite à mieux développer la discussion. Les lois phénoménologiques qui régissent la photoconductivité dans un solide amorphe ou dans un semiconducteur cristallin sont les mêmes. Le photocourant dans un matériau amorphe dépend de la distribution de densité d'états dans le gap et de la nature de la lumière excitatrice. Les photons sont absorbés dans différentes parties de cette distribution et les paires électron -trou ainsi créées donnent naissance à une photoconductivité qui s'écrit :

$$\Delta\sigma_{ph} = e(\mu_n \Delta n + \mu_p \Delta p) \qquad (3.7.)$$

où Δn et Δp sont respectivement les électrons et les trous en excès après l'éclairement et μ_n, μ_p sont leur mobilité respective.

Soit I l'intensité de la lumière incidente, en photon/cm^2.s. L'intensité de lumière absorbée dans 1 cm^2 d'une couche d'épaisseur dx est proportionnelle à I et l'épaisseur dx :

$$-dI = \alpha I dx \quad \text{ou} \quad -\frac{dI}{dx} = \alpha I \qquad (3.8.)$$

où α est le coefficient d'absorption en cm^{-1}.

Le taux de génération d'électrons libres doit être proportionnel à (αI). Il est égal à $\eta\alpha I$, où η est une constante de proportionnalité. Elle représente le nombre de paires électron -trou libres créées par photon incident.

En régime stationnaire, le taux de génération de porteurs est égal à leur taux de recombinaison $\frac{\Delta n}{\Delta \tau_n}$ au bout du temps τ. La concentration

de porteurs en excès Δn s'écrit donc :

$$\Delta n_o = (\eta \alpha \tau_n)\ I \qquad (3.9.)$$

où τ_n est la durée de vie moyenne desporteursdans la bande avant de se recombiner. La photoconductivité à l'équilibre due aux électrons est donnée par :

$$\sigma_{ph} = e\ I \alpha\ (\eta \mu_n\ \tau_n) \qquad (3.10.)$$

3.3. PHOTOCOURANT D'UN ECHANTILLON DE DIMENSION FINIE.

Nous présentons ici un calcul simple de l'expression du photocourant dû aux électrons qui nous sera utile dans la suite pour calculer $(\eta\mu\tau)$, une quantité caractéristique du matériau.

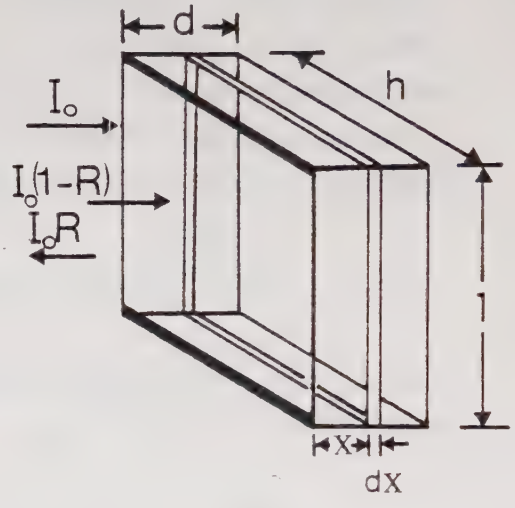


Fig.(3.2)

Calcul de l'expression de photocourant.

Considérons un échantillon de forme parallélépipédique, de dimensions h,l,d, Fig. (3.2.), éclairé uniformément par un faisceau de lumière monochromatique. Supposons que le photocourant varie linéairement avec l'intensité incidente. L'intensité de lumière diminue avec la profondeur suivant la relation :

$$I(x) = I_o\ (1 - R)\ e^{-\alpha x} \qquad (3.11.)$$

où I_o est l'intensité incidente et R le coefficient de réflexion de l'échantillon.
De (3.9.) et (3.11.) on obtient :

$$\Delta n(x) = \eta \tau_n \alpha\ \ I_o(1 - R)\ e^{-\alpha x} \qquad (3.12.)$$

d'autre part :

$$\sigma_{ph}(x) = e\,\mu_n\,\Delta n(x) \qquad (3.13.)$$

et $di_{ph} = \sigma_{ph}(x)\,\frac{dA}{l}\,V = e\,\mu_n\,\Delta n(x)\,\frac{h\,dx}{l}\,V$

où V est la tension appliquée, parallèlement à l'arête de longueur l, A la superficie de l'échantillon et di_{ph} est la contribution au photocourant d'un élément de volume (h l dx).

$$i_{ph} = e(\eta\mu_n\,\tau_n)\;I_o(1-R)\,\frac{h}{l}\quad V\int_o^d e^{-\alpha x}\,dx$$

en admettant que τ_n, η et μ_n ne dépendent pas de x.

ou :

$$i_{ph} = e\;I_o(1-R)\;(1-e^{-\alpha d})\;(\eta\mu_n\tau_n)\;E.\;h \qquad (3.14.)$$

où E = V/l est le champ électrique appliqué.
Connaissant i_{ph}, α, R, I_o et les dimensions de l'échantillon, on pourrait alors calculer le produit $(\eta\mu\tau)$.

3.4. DUREE DE VIE ET RECOMBINAISON DES PORTEURS HORS D'EQUILIBRE.

Dans son mouvement, un électron hors d'équilibre a une probabilité bien définie pour rencontrer ou se recombiner avec trou. Un semiconducteur amorphe, par exemple, contient plusieurs types de trous (trous libres dans les états étendus de la bande de valence, trous localisés dans certaines parties de la distribution de la densité d'états dans le gap). La probabilité pour qu'un électron rencontre un trou d'un type donné est proportionnelle à la densité de ce dernier et à la vitesse relative de leur mouvement respectif V_n. Si on introduit le concept de section de capture q_n pour la capture d'un électron par un trou, alors le temps moyen entre deux rencontres entre un électron et un trou est :

$$\tau_n = \frac{1}{q_n\,V_n\,p} \qquad (3.15.)$$

où P est la densité des trous. Si le semiconducteur contient " K " types de trous qui capturent des électrons, alors pour chacun de ce type de trous on introduit une durée de vie des électrons τ_{nK}.

$$\tau_{nK} = \frac{1}{p_K \, q_{nK} \, V_{nK}} \qquad (3.16.)$$

et de même pour les trous :

$$\tau_{pK} = \frac{1}{n_K \, q_{pK} \, V_{pK}} \qquad (3.17.)$$

La quantité dans le dénominateur représente le nombre de collisions possibles entre un électron et un trou par unité de temps. S'il y a plusieurs sortes de trous qui capturent des électrons et dont la densité, la section efficace de capture et la vitesse relative moyenne sont p_K, q_{nK} et V_{nK} respectivement, alors le nombre de collisions par unité de temps est donné par :

$$\sum_K p_K \, V_{nK} \, q_{nK}$$

Par conséquent, la durée de vie effective des électrons :

$$= \frac{1}{\sum_K p_K \, V_{nK} \, q_{nK}} \qquad (3.18.)$$

Nous allons voir maintenant comment on peut exprimer le taux de recombinaison. Le nombre de collision d'un électron par unité de volume est donné par :

$$p_K \, q_{nK} \, V_{nK} = 1/\tau_{nK}$$

En multipliant cette quantité par la densité des électrons et en prenant la moyenne de $q_{nK} \, V_{nK}$ on obtient pour le taux de recombinaison :

$$\overline{q_{nK} \, V_{nK}} \, p_K \quad \Delta n = \frac{\Delta n}{\tau_{nK}} \qquad (3.19.)$$

et de même pour les trous :

$$\overline{q_{pK} \, V_{pK}} \, n_K \, \Delta p = \Delta p/\tau_{pK} \qquad (3.20.)$$

Le produit de la section efficace par la vitesse, moyennés sur tous les porteurs dans la bande est :

$$\overline{q_{pK}\, v_{pK}} = \gamma_{pK} \qquad (3.21.)$$

où γ_{pK} est le coefficient de capture des trous,
et aussi :

$$\overline{q_{nK}\, v_{nK}} = \gamma_{nK} \qquad (3.22.)$$

où γ_{nK} est le coefficient de capture des électrons.
De (3.16.) et (3.17., (3.21.) et (3.22.), on peut écrire pour la durée de vie des électrons et des trous :

$$\tau_{nK} = (\gamma_{nK}\, P_K)^{-1} \qquad (3.23.a.)$$

et

$$\tau_{pK} = (\gamma_{pK}\, n_K)^{-1} \qquad (3.23.b.)$$

Nous allons utiliser les définitions développées ici pour calculer, plus tard, les différents types de recombinaison.

3.5. REPONSE SPECTRALE.

La réponse spectrale est un moyen efficace pour déterminer le gap d'énergie, la position du niveau de Fermi, le produit ($\eta\mu\tau$) et pour préciser certaines anomalies dans la distribution de densité d'états dans le gap. L'échantillon est éclairé par un faisceau de lumière monochromatique. Pour chaque longueur d'onde, on mesure le photocourant, c'est à dire l'accroissement de courant par rapport au courant d'obscurité. La Fig. (3.3.) montre le photocourant, normalisé au nombre de photons incidents, en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice pour une série d'échantillons. Suivant la longueur d'onde, on distingue sur chacune de ces courbes trois parties :

i) $h\nu > 1.8$ eV.

Pour des énergies supérieures à 1.8 eV la réponse spectrale présente une partie plate ou légèrement décroissante. Cette légère diminution de photocourant à haute énergie pourrait être attribuée à la recombinaison en surface. A haute énergie, les photons sont absorbés très près de la surface et les paires électron-trou ainsi créées se recombinent de plus en plus efficacement quand la longueur d'onde diminue. Ce phénomène n'est pas une particularité des échantillons a-SiHcl. Il a été observé dans a-SiH préparé par décharge luminescente, Loveland et al. (1973/1974), dans a-SiH préparé par évaporation, Moustakas (1980), dans le a-Ge,Jones et al. (1979). Dans un semiconducteur cristallin, la photoréponse présente aussi un maximum dont la décroissance à haute énergie est attribuée à la recombinaison superficielle des porteurs créés par la lumière fortement absorbée. Si un exciton est observé dans le spectre d'absorption, alors fréquemment le maximum de photoréponse est situé à la même énergie Wieting et Yoff (1970). L'énergie excitonique doit être additionnée dans ce cas à l'énergie des photons pour déterminer le gap, Mott et Davis (1970). A cause de ces complications, la détermination du gap d'énergie par des expériences de photoconductivité manque souvent de précision.

La différence essentielle entre les spectres de photoréponse dans les matériaux amorphes et les matériaux cristallins est l 'absence de chute significative de photocourant aux courtes longueurs d'onde dans le premier cas . Ceci implique que dans les matériaux amorphes

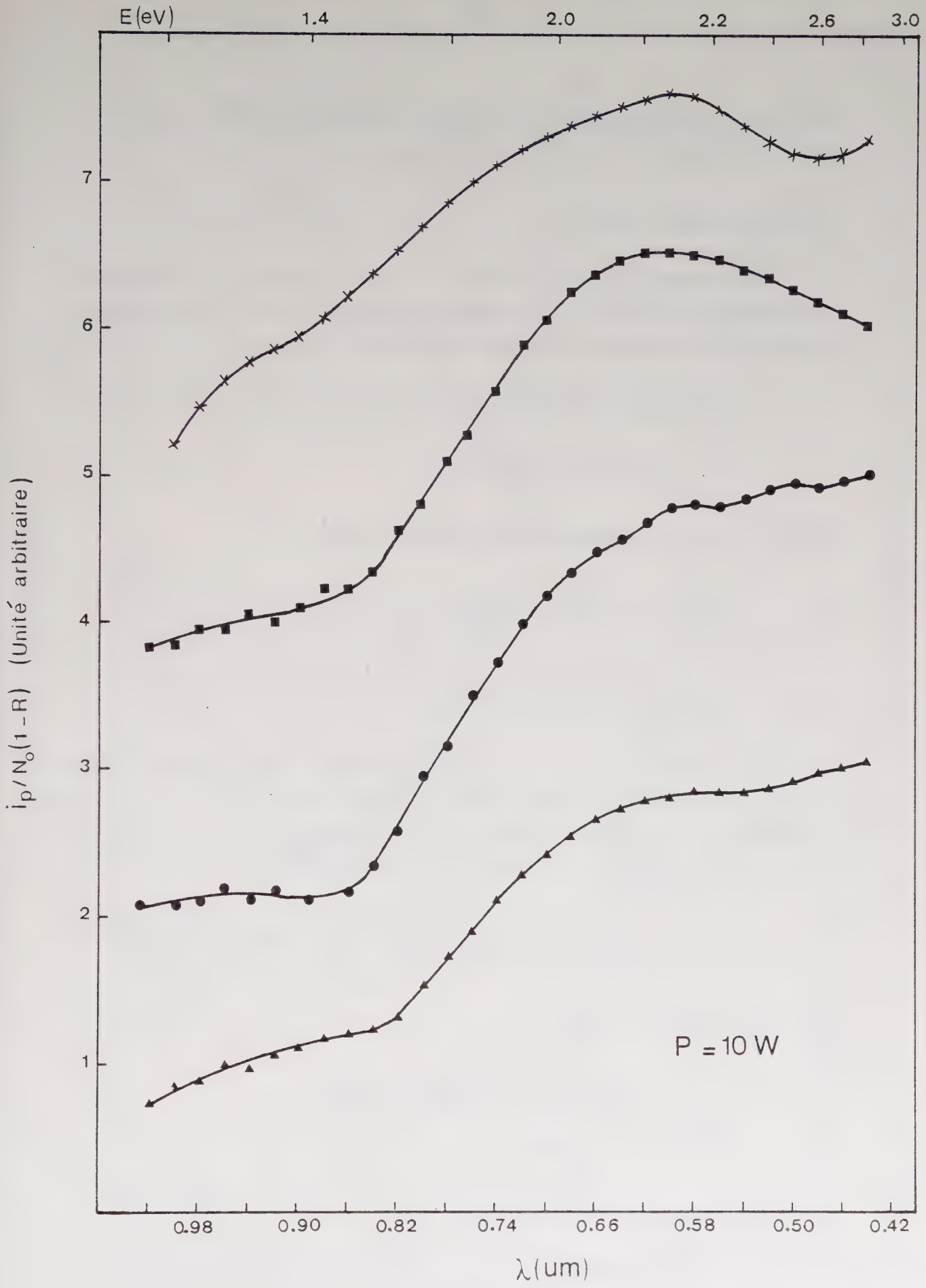

E(eV)
1.4
2.0
2.2
2.6
3.0
7
6
5
4
3
2
1
$i_p / N_o(1-R)$ (Unité arbitraire)
P = 10 W
0.98
0.90
0.82
0.74
0.66
0.58
0.50
0.42
λ(um)

Fig. (3.3)

le taux de recombinaison à la surface n'est pas plus élevé que celui dans le volume, Davis et Mott (1970).

ii) $1.8 > h\nu > 1.5$ eV

A des énergies comprises entre 1.5 et 2 eV environ on observe une remontée du photocourant. L'aspect de cette partie de la photoréponse ressemble étroitement au front d'absorption Fig. (3.1.).

Le photocourant est donné par : (voir 3.14.)

$$i_{ph} = eI_o(1-R)(1-e^{-\alpha d})(\eta\mu\tau)\, E.h \qquad (3.14.)$$

où les différents paramètres sont définis dans § (3.3.).

Pour une couche d'épaisseur de 1 μm et $\alpha = 2 \times 10^3$ cm^{-1}, $\alpha d/(1-e^{-\alpha d}) \simeq 1.11$ et l'équation (3.14.) s'écrit pour $\alpha d \leq 0.2$.

$$i_{ph}/eI_o(1-R) \simeq \alpha d(\eta\mu\tau)\, E.h \qquad (3.24.)$$

D'après la figure (3.1.), $\alpha = 2 \times 10^3$ correspond à une énergie inférieure à 2.2 eV. Nous allons supposer pour le moment que le produit $(\eta\mu\tau)$ est indépendant de l'énergie. Comme nous l'avons montré dans § (3.1.) dans les matériaux amorphes, le coefficient d'absorption est relié à l'énergie par la relation :

$$(\alpha h\nu)^{1/2} = Q\,(h\nu - E_o) \qquad (3.4.)$$

où d'après Davis et Mott (1970) :

$$E_o = E_A - E_V \quad \text{si} \quad E_A - E_V < E_c - E_B$$

ou

$$E_o = E_c - E_B \quad \text{si} \quad E_c - E_B < E_A - E_V$$

et la constante Q est donnée par :

$$Q = \left[\frac{4\pi/n_o C}{\Delta E}\ \sigma_{min}\right]^{1/2}$$

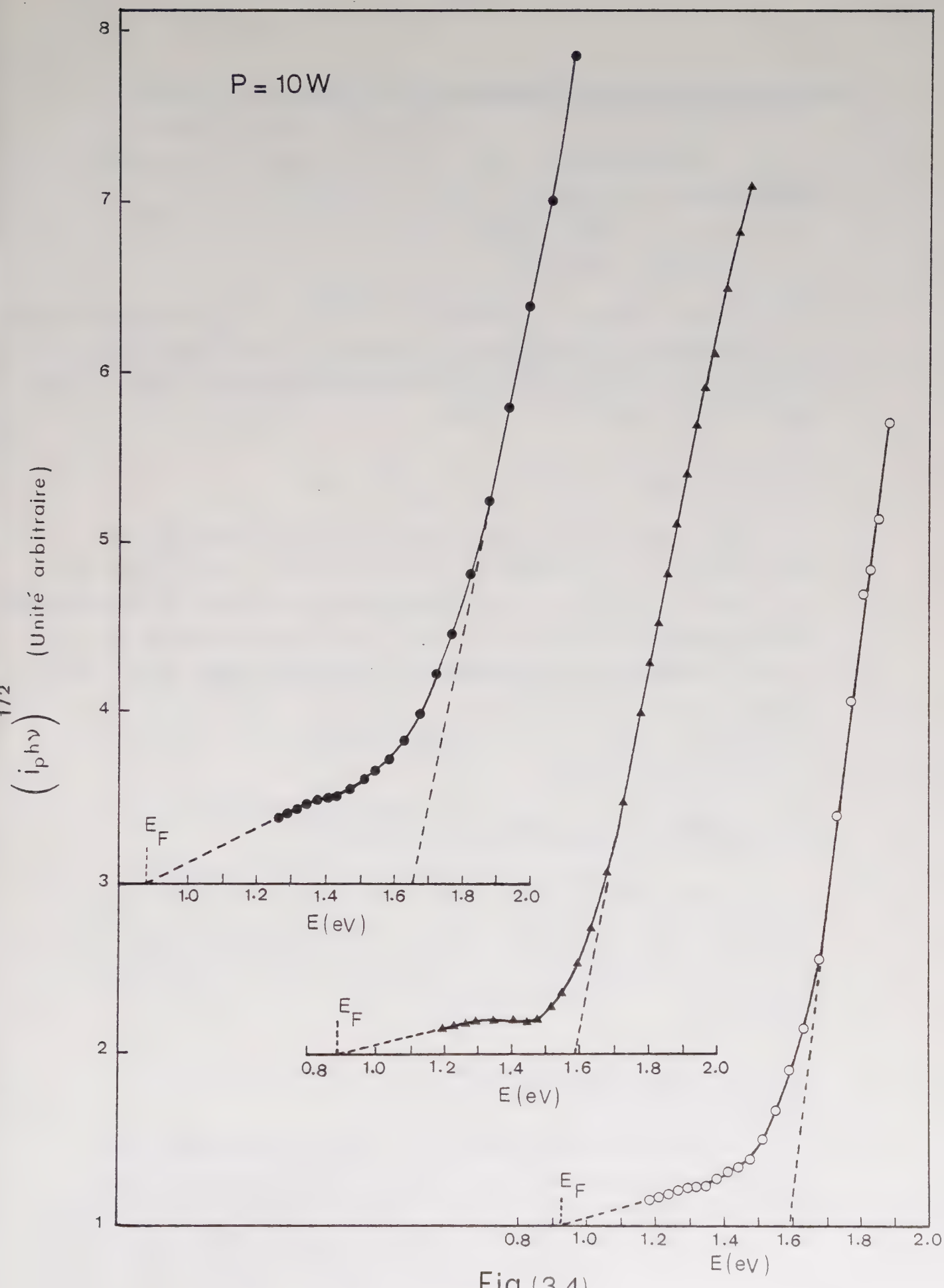

P = 10W
$\left(i_p h\nu\right)^{1/2}$ (Unité arbitraire)
8
7
6
5
4
3
2
1
E_F
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
E (eV)
E_F
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
E (eV)
E_F
0.8
1.0
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
E (eV)

Fig. (3.4)

n_o, C, E et σ_{min} sont définis dans § (3.1.a).

En comparant (3.4.) et (3.24.) on peut définir un gap optique en traçant

$$\left[i_{ph}\, h\nu \,/eI_o(1-R) \right]^{1/2}$$

en fonction de l'énergie des photons, Fig. (3.4.). Le gap optique déterminé par cette méthode est typiquement de l'ordre de 1.6 eV. Cette valeur est en bon accord avec la valeur du gap optique déterminée par la même méthode dans le a-SiHF, Madan et al. (1980).

iii) $h\nu < 1.5$ eV.

Dans cette partie la photoréponse présente un maximum suivi par une diminution de photocourant à plus basse énergie. Sur la Figure (3.4.) on a tracé $(i_{ph}h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$. Un maximum est apparu sur ces courbes à des énergies comprises entre 1.2 et 1.3 eV. La position énergétique de ce maximum coïncide avec celle de Ey définie au § (2.25.). Il est donc plausible de penser que dans cette région, une transition à partir des états localisés à Ey vers les états étendus dans la bande de conduction est à l'origine de ce maximum.

3.6. RECOMBINAISON DES PORTEURS HORS D'EQUILIBRE.

En régime permanent, dans un échantillon de type n, le nombre de porteurs en excès Δn dépend du taux de génération $\eta\alpha I$ et de la probabilité de recombinaison avec les trous dans la bande de valence ou dans les états localisés. Nous allons considérer ici deux cas simples de recombinaison.

3.6.a. RECOMBINAISON LINEAIRE, $i_p = I^{\beta}$ ($\beta = 1$)

Le taux de recombinaison dans ce cas varie linéairement avec la densité de porteurs en excès. Ceci est réalisé, par exemple, dans des recombinaisons monomoléculaires dans lesquelles les électrons libres en excès se recombinent avec des trous d'un certain type en densité (P) très élevée et pratiquement indépendant de l'éclairement. Dans ce cas,

d'après (3.23.a.), $\tau_n = 1/\gamma_n P$ = const. et le taux de recombinaison des électrons est égal à $\Delta n/\tau_n$.

Le changement de densité de porteurs en excès par unité de temps s'écrit, en l'absence de centres pièges

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = \eta\alpha I - \frac{\Delta n}{\tau_n} \qquad (3.25.)$$

Si l'échantillon est éclairé uniformément avec une intensité I constante et en imposant la condition initiale $\Delta n = 0$ à $t = 0$, la solution de (3.25.) s'écrit :

$$\Delta n(E) = \tau_n \eta \alpha I(1-e^{-t/\tau_n}) \qquad (3.26.)$$

Quand $t = \infty$, la densité de porteurs en excès à l'équilibre Δn_o :

$$\Delta n_o = \tau_n \eta \alpha I_o(1-R) \quad (\alpha d \ll 1) \qquad (3.27.)$$

Si on cesse l'éclairement, l'équation (3.25.) s'écrit :

$$\frac{d(\Delta n)}{dt} = -\frac{\Delta n}{\tau_n} \qquad (3.28.)$$

Avec la condition initiale :

à $t = 0$ $\qquad \Delta n = \Delta n_o = \tau_n \eta \alpha I_o(1-R)$

De (3.27.) on a alors :

$$\Delta n(t) = \eta \alpha \tau_n I_o(1-R)\, e^{-t/\tau_n}$$

En régime stationnaire, le photocourant est donné par :

$$i_{ph} = e\mu_n V \frac{A}{I} \Delta n_o = [e\alpha d\,(\eta\mu_n\,\tau_n)(1-R)Eh]\, I_o \qquad (3.29.)$$

où les différents paramètres sont définis au § (3.3.). On retrouve aussi l'expression (3.14.). τ_n étant indépendant de I_o, (3.29.) s'écrit :

$$i_{ph} = K_1\, I_o \qquad (3.30.)$$

L'aspect important de cette équation est que le photocourant varie linéairement avec l'intensité I_o.

3.6.b.) RECOMBINAISON QUADRATIQUE, $i_p = I^{\beta}$ ($\beta = 0.5$)

Dans ce cas le taux de recombinaison est proportionnel au carré de la densité de porteurs en excès. Ceci se produit, par exemple, lors de recombinaisons bimoléculaires, c'est à dire de recombinaisons directes entre les porteurs libres ou piégés et dans des conditions d'excitation telles que les densités de porteurs hors équilibre soient beaucoup plus élevées que les densités de porteurs à l'équilibre. Les densités d'électrons et des trous hors d'équilibre sont alors égales et le taux de recombinaison d'après (3.19.), (3.20.), (3.21.) et (3.22.) est égal à :

$$\gamma \Delta n \ \Delta p = \gamma (\Delta n)^2 \qquad (3.31.)$$

Au lieu de l'équation (3.25.) on a dans ce cas :

$$\frac{d}{dt}(\Delta n) = \alpha \eta I - \gamma (\Delta n)^2 \qquad (3.32.)$$

avec la condition initiale : $\Delta n = 0$ à $t = 0$

alors $$\Delta n = \left(\frac{\alpha \eta I_o}{\gamma}\right)^{1/2} \tanh \left(t \sqrt{\gamma \alpha \eta I_o}\right) \qquad (3.33.)$$

à $t = \infty$, $\Delta n = \Delta n_o$

d'où : $$\Delta n_o = \left(\frac{\alpha \eta}{\gamma}\right)^{1/2} I_o^{1/2} \qquad (3.34.)$$

ou $$i_{ph} = K_2 \, I_o^{1/2} \qquad (3.35.)$$

avec $$K_2 = e \mu \, Edh \left(\frac{\alpha \eta}{\gamma}\right)^{1/2} \qquad (3.36.)$$

3.6.c. MODELE DE RECOMBINAISON TEL QUE $i_{ph} = I_o^{\beta}$ $(0.5 < \beta < 1)$

Comme nous allons le voir, l'exposant β dans les matériaux amorphes prend souvent des valeurs intermédiaires entre 0.5 et 1. Un modèle simple a été proposé par Rose (1964) pour rendre compte de telles valeurs de β . Le modèle suppose l'existence d'une distribution exponentielle $N_t(E)$ en énergie de la densité d'états au dessus du milieu du gap et donné par :

$$N_t(E) = A \exp\left[-(E_c - E_t)/kT_1\right]$$

avec (3.37.)

$$T_1 \geq T_{amb.}$$

où T_1 est un paramètre ajustable pour que la densité d'état varie plus ou moins rapidement. Quand l'intensité d'éclairement augmente, le quasi-niveau de Fermi E_{Fn} balaie les états N_t lors de son mouvement vers la bande de conduction et par conséquent, un nombre de plus en plus grand de pièges est converti en centres de recombinaison. Ceci entraine une diminution de la durée de vie des électrons.

Admettons que la densité des états P_r inoccupés qui va participer à la recombinaison des électrons soit égale approximativement au nombre d'états N_t situésentre le niveau de Fermi à l'équilibre E_F et le quasi niveau de Fermi E_{Fn} après l'éclairement. Ces états N_t représentent des pièges qui sont entrés maintenant dans la catégorie des centres de recombinaison, on a alors :

$$P_r = \int_{E_F}^{E_{Fn}} N_t(E)dE = \int_{E_F}^{E_{Fn}} A \exp\left[-\frac{E_c - E_t}{kT_1}\right] dE \qquad (3.38.)$$

$$P_r \simeq kT_1 N_t(E_{Fn}) \qquad (3.39.)$$

De (3.16.) et (3.27.) :

$$\Delta n_o = \eta\alpha\tau_n I_o = \eta\alpha I_o\left[\frac{1}{P_r V q_n}\right] \qquad (3.40.)$$

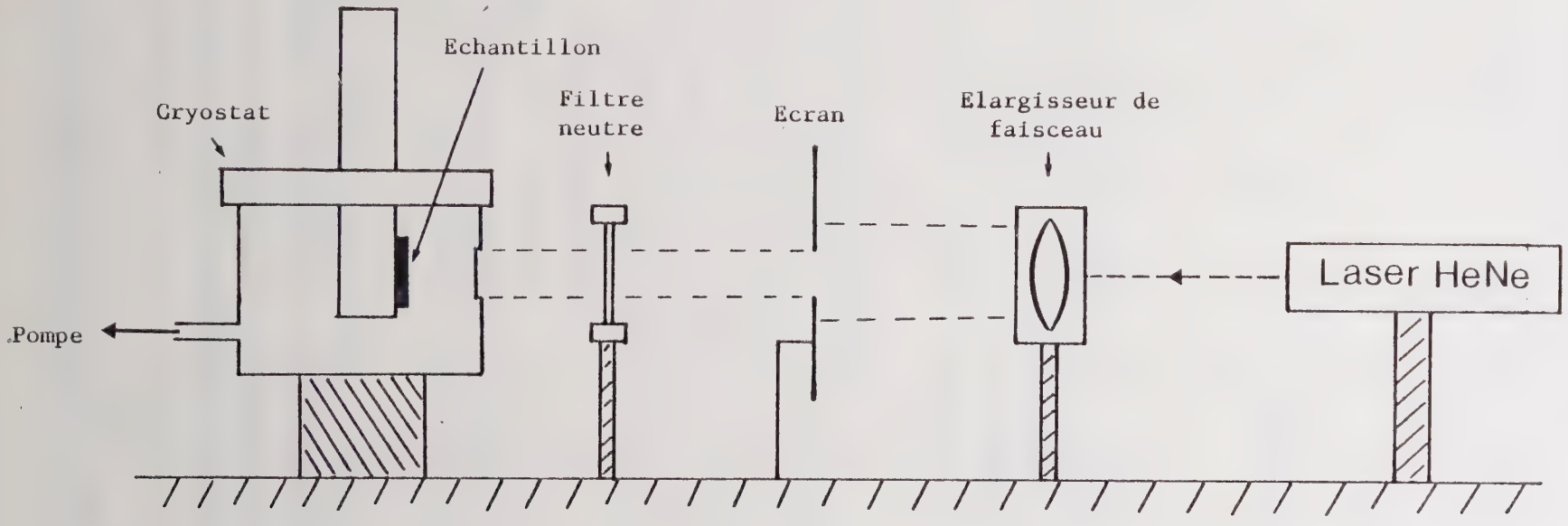


Fig.(3.5) Montage experimental pour la mesure du photocourant.

$$\Delta n_o = \eta \alpha I_o \left[kT_1 A \exp -\left[\frac{E_c - E_{Fn}}{kT_1}\right] Vq_n \right]^{-1} \qquad (3.41.)$$

et par définition

$$\Delta n_o = N_c \exp -\left[\frac{E_c - E_{Fn}}{kT}\right] \qquad (3.42.)$$

De (3.41.) et (3.42.) on a :

$$\Delta n_o = \left[\frac{I_o N_c^{T/T_1}}{kT_1 AVq_n} \right]^{\left(\frac{T_1}{T} + 1\right)}$$

d'où $$i_{ph} = K_3 I_o^{T_1/(T+T_1)} \qquad (3.44.)$$

avec

$$K_3 = e \; Edh \left[\frac{N_c^{T/T_1}}{kT_1 AVq_n} \right]^{T_1/(T+T_1)} \qquad (3.45.)$$

Quand $T_1 = T$, l'exposant $\beta = T_1/(T+T_1) = 0.5$. : On retrouve une loi quadratique. Quand $T_1 \gg T$ (cas d'une distribution quasi uniforme), l'exposant β se rapproche de l'unité. Pour des valeurs intermédiaires, telles que $T_1 > T$, β est compris entre 0.5 et 1. Un tel comportement est largement observé dans les matériaux amorphes.

3.7. VARIATION DU PHOTOCOURANT EN FONCTION DE L'INTENSITE DANS a-SiHcl.

Nous avons effectué des mesures de photocourant en fonction de l'intensité de la lumière incidente pour un grand nombre d'échantillons préparés à des puissances variables. Pour effectuer ces mesures on a utilisé une source laser He Ne. Le faisceau laser est élargi et son intensité est homogénéisée à l'aide d'un élargisseur de faisceau. L'intensité du flux lumineux a été modulée à l'aide de filtres neutres, Fig. (3.5.)

Dans tous les échantillons a-SiHcl mesurés, le photocourant peut être exprimé par une relation de la forme :

$$i_{ph} = K I^{\beta} \qquad 0.5. < \beta < 1$$

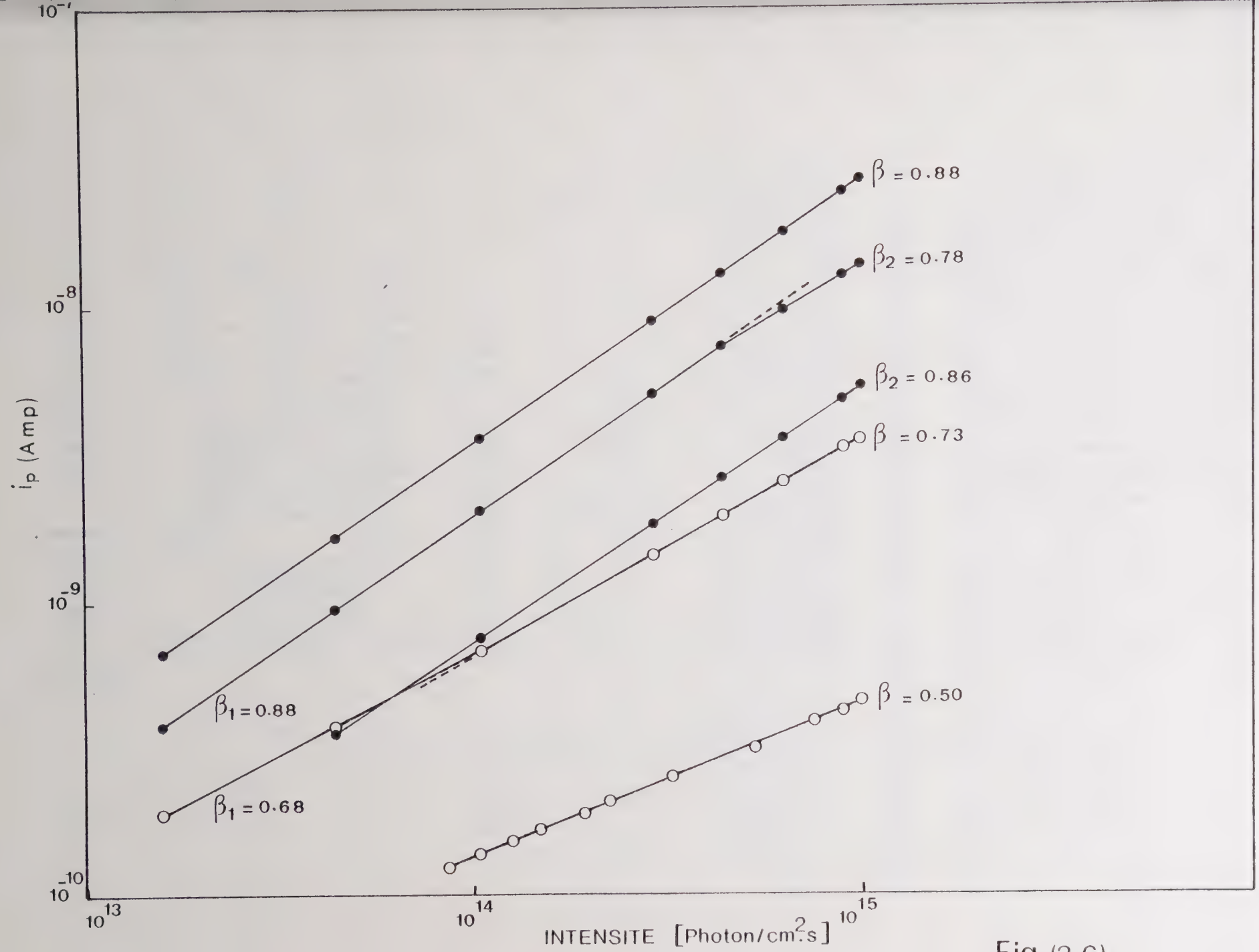

10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
i_p (Amp)
β = 0.88
β_2 = 0.78
β_2 = 0.86
β = 0.73
β = 0.50
β_1 = 0.88
β_1 = 0.68
10^{13}
10^{14}
10^{15}
INTENSITE [Photon/cm^2.s]

Fig. (3.6)

La valeur de β observée généralement dans les matériaux amorphes couvre toute la plage entre 0.5 à 1. Dans le a-SiH, Loveland et al. (1973) ont rapporté une valeur de β égale à l'unité. Spear et al. (1974) ont trouvé $0.56 < \beta < 0.88$ suivant l'intensité incidente et la température. Zanzucchi et al. (1977) ont obtenu $\beta = 0.9$ pour les échantillons déposés à basse température (195°C), par décharge rf, ainsi que pour les échantillons déposés à haute température (320 à 415°C), mais cette fois ce comportement n'est observé qu'à faible intensité d'excitation. Les mêmes auteurs ont rapporté aussi des valeurs de $\beta = 0.71$ à 0.74 (T = 320°C à 420° C) pour des échantillons préparés par décharge (dc). Dans le a-SiHF, Madan et al. (1980) ont rapporté des valeurs de $\beta = 0.6$ peu dépendantes du paramètre de croissance. La valeur de β entre 0.5 et 1 a été attribuée par Moustakas et al. (1977) à un mélange de recombinaison bimoléculaire et monomoléculaire. D'autre part, Rose (1978) pense qu'un mélange desdeux mécanismes traduit par une seule valeur de β sur plusieurs ordres de grandeur est improbable.

Sur la Figure (3.6.) on montre le photocourant en fonction de l'intensité pour une série d'échantillons a-SiHcl préparés à différentes puissances de plasma. A faible intensité $\beta = 0.9$ pour un certain nombre d'échantillons. A plus forte intensité β approche la valeur de 0.7. $\beta \simeq 0.9$ est très proche du cas de la recombinaison linéaire. Une telle valeur montre que la durée de vie des électrons et donc la concentration de trous sur les centres recombinants est indépendante de l'intensité d'illumination. La faible valeur de $\eta\mu\tau$ que nous discuterons plus loin suggère de plus que la concentration de centres recombinants est élevée. Cette remarque est en accord avec la faible dépendance de la concentration de trous P_r sur les centres recombinants. La valeur de β ne nous permet pas cependant de préciser si la distribution de centres recombinants est fortement localisée en énergie (§ 3.6.a.) ou au contraire uniforme en énergie, (§ 3.6.c.), les deux cas conduisant à une valeur de β voisine de 1 si $P_r > n + n_t$ où n et n_t sont respectivement les concentrations d'électrons libres et piégés.

Dans les échantillons pour lesquels $\beta = 0.7$, on peut admettre l'existence d'une distribution quasi exponentielle d'états balayés par le pseudo-niveau de Fermi E_{Fn} lorsque l'intensité d'éclairement augmente.

Nous n'avons pas observé une différence notable dans la valeur

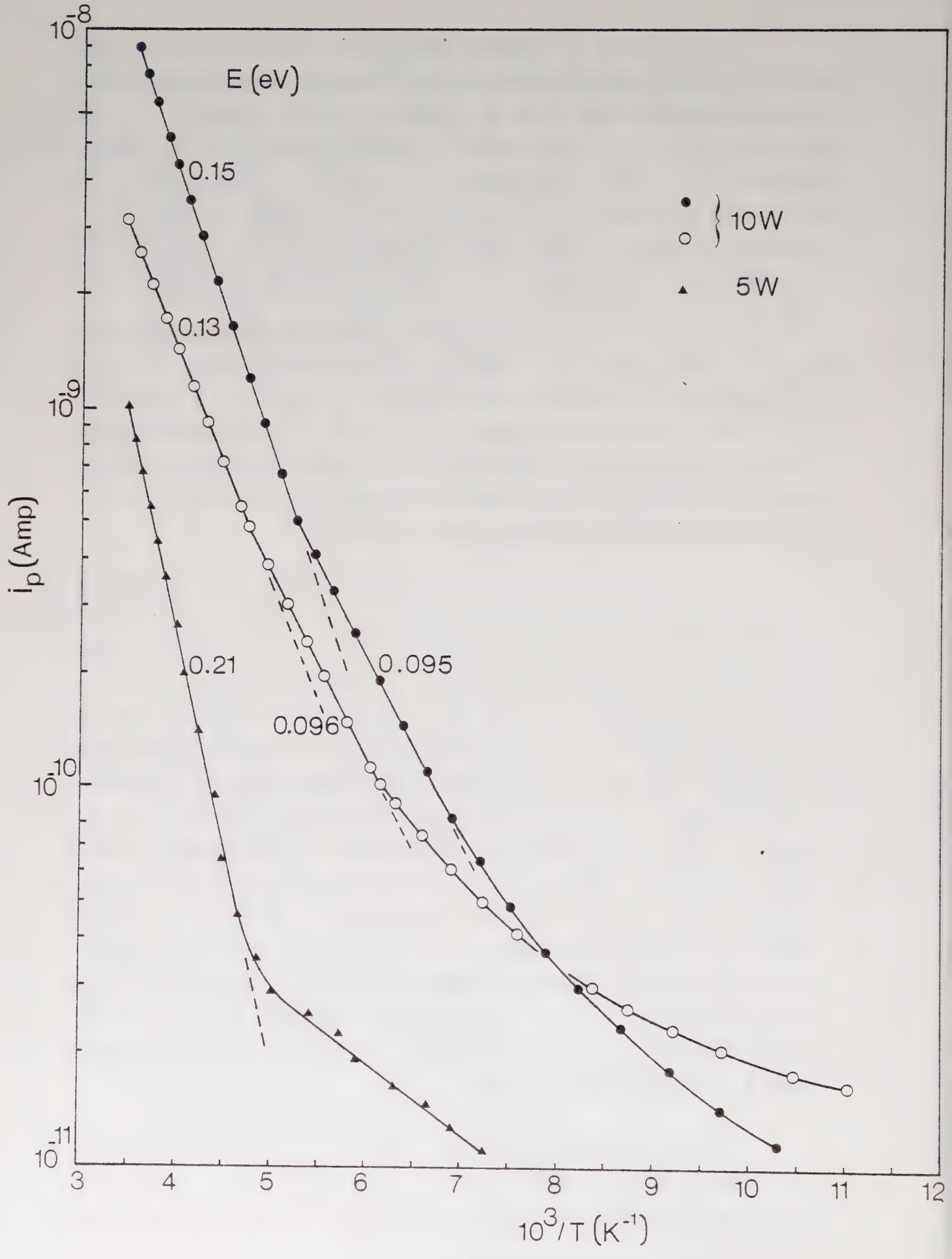

E (eV)
0.15
0.13
0.21
0.095
0.096
10W
5W
i_p (Amp)
10^{-8}
10^{-9}
10^{-10}
10^{-11}
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
$10^3/T\ (K^{-1})$

Fig.(3.7)

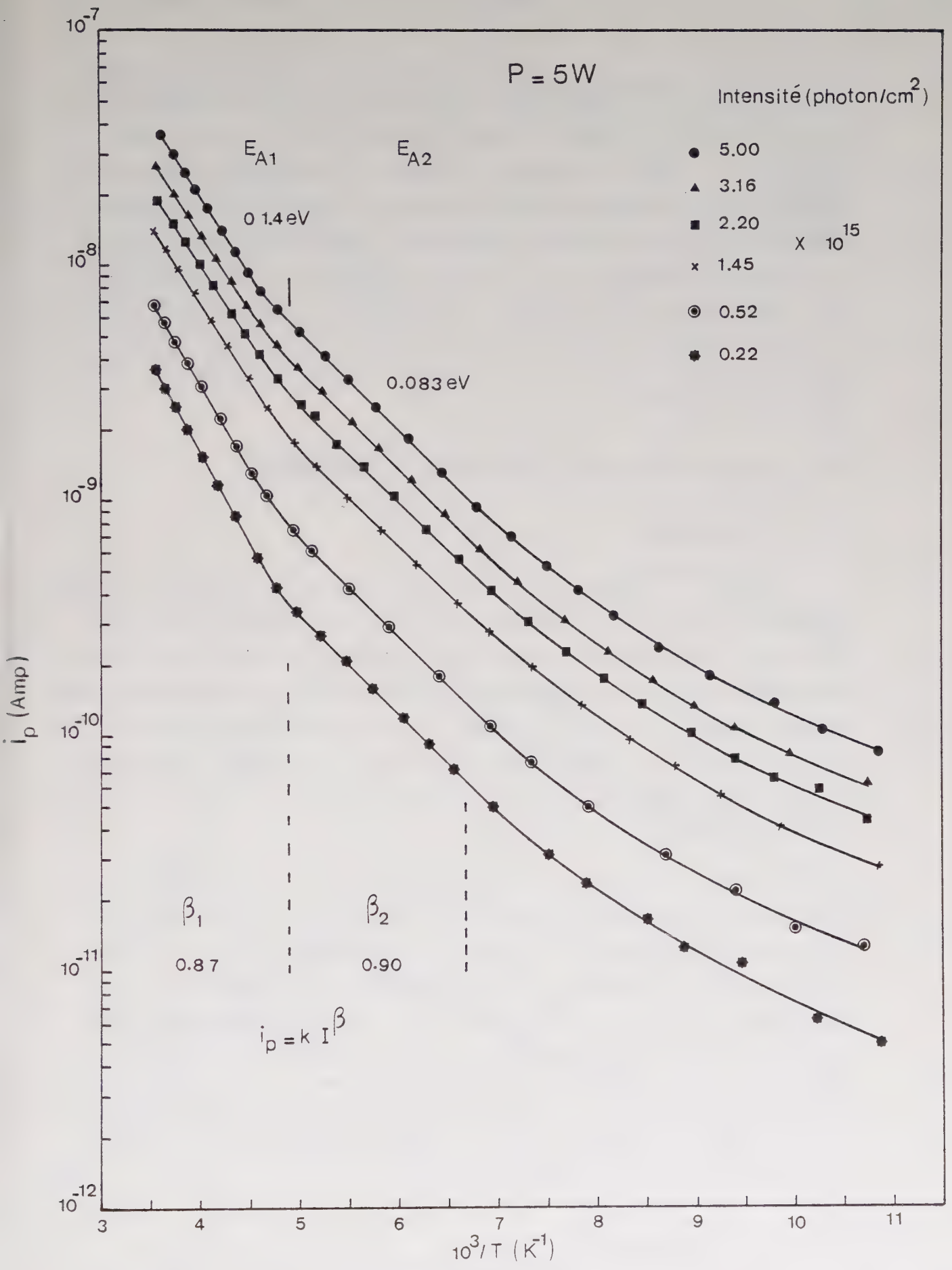

P = 5W
Intensité (photon/cm²)
5.00
3.16
2.20
1.45
0.52
0.22
X 10¹⁵
E_A1
E_A2
0 1.4 eV
0.083 eV
β1
0.87
β2
0.90
i_p = k I^β
i_p (Amp)
10³/T (K⁻¹)

Fig.(3.8)

de β entre les échantillons préparés à basse puissance et ceux préparés à haute puissance. Ce comportement peut être expliqué en supposant qu'à partir d'une certaine densité de défauts dans le gap, β est le même. Hoheisel et al. (1981) ont étudié la valeur de l'exposant β dans des échantillons a-SiH dopés au bore. Leur valeur de β était peu sensible aux paramètres de croissance. D'autre part, les travaux de Kalbitzer et al. (1980) montrent que le bore introduit des défauts supplémentaires dans le gap à E_x, ce qui implique que les échantillons fortement dopés au bore contiennent une quantité importante de défauts. Ceci pourrait expliquer la faible sensibilité de β à la puissance de plasma dans nos échantillons a-SiHcl.

3.8. LA PHOTOCONDUCTIVITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

3.8.1. INTRODUCTION.

L'étude de la photoconductivité en fonction de la température pourrait fournir en général des informations sur la distribution des états localisés, le mécanisme de recombinaison ainsi que la nature des centres. Nous avons effectué des mesures de photoconductivité à intensité lumineuse variable entre 77° K et 473° K. Dans la suite, nous allons présenter, pour plus de commodité, les résultats de nos mesures, suivant la température, en deux parties. Une partie basse température (300° K > T > 77° K) et une partie haute température (300° K < T < 473° K).

Pour discuter nos résultats expérimentaux, nous allons adopter la distribution de densité d'états de la figure (2.9.). Dans cette distribution, nous supposons l'existence de deux groupes d'états localisés qui déterminent la recombinaison des porteurs en excès. Le premier de ces groupes, à E_A, est situé entre 0.15 et 0.2 eV en dessous de E_c dans notre cas. Ces états pièges sont en contact thermique avec les états étendus et ils contrôlent la mobilité de déplacement à basse température, Le Comber et al. (1972). Le deuxième groupe d'états localisés est à E_y qui est situé, d'après nos mesures de réponses spectrales, à 1.3 eV environ en dessous de E_c (voir § 3.5.iii.).

3.8.2. DESCRIPTION GENERALE.

Sur la Figure (3.7.) on montre la variation de photocourant en

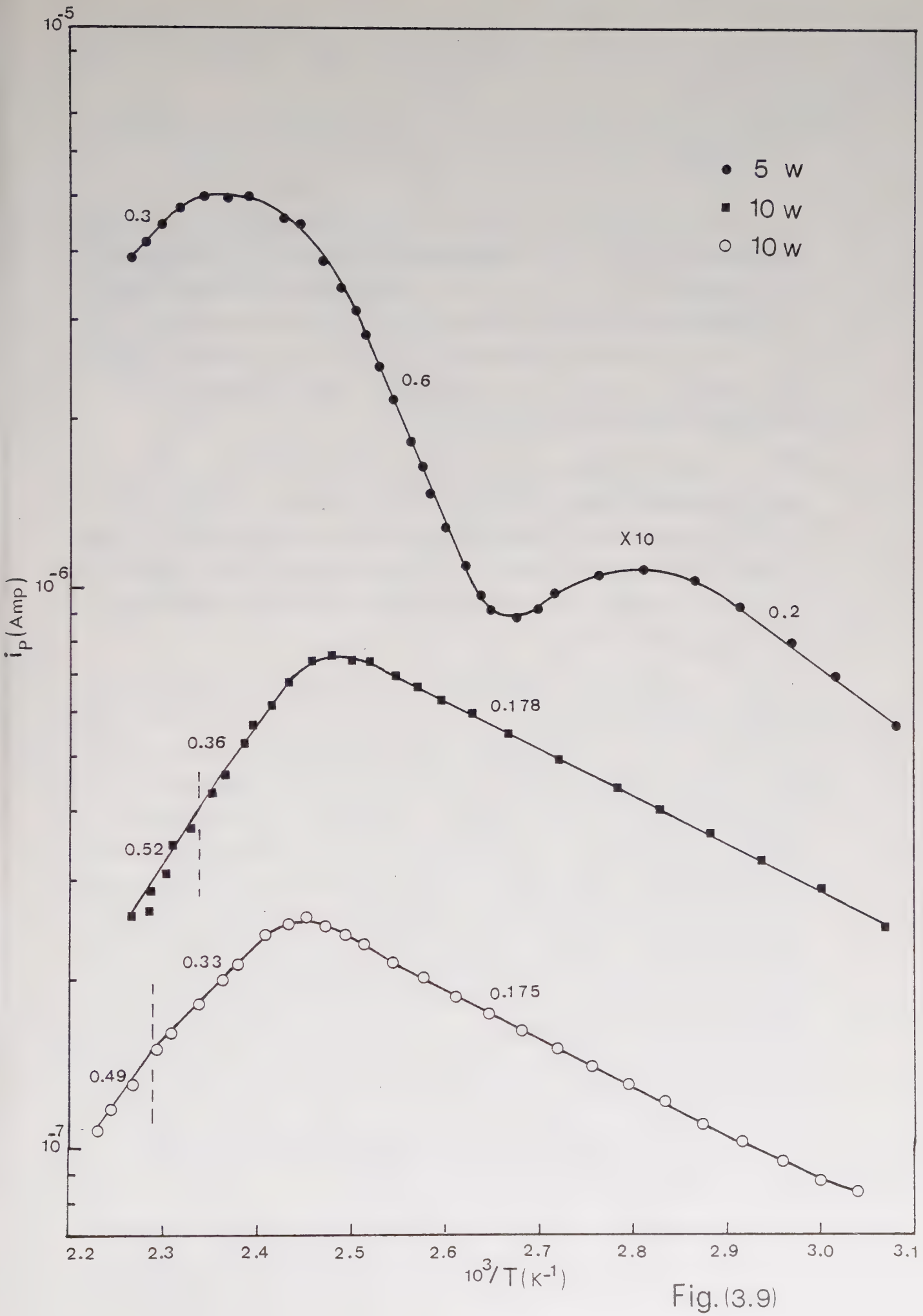

10^-5
10^-6
10^-7
i_p (Amp)
5 w
10 w
10 w
0.3
0.6
X10
0.2
0.178
0.36
0.52
0.33
0.175
0.49
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8
2.9
3.0
3.1
10^3/T (K^-1)

Fig. (3.9)

fonction de (I/T) (300 > T > 77° K) pour des échantillons préparés à 5 et à 10 W de plasma.

La variation de courant de lumière en fonction de (1/T) à des intensités variables d'éclairement pour des échantillons préparés à 5 W, est donnée sur la Fig. (3.8.). A des températures inférieures à 300° K, il n'y a pas de différence notable entre l'allure des courbes de $i_p = f(1/T)$ des échantillons préparés à 5 W et ceux préparés à $P \geq 10$ W sauf que,dans le premier cas cependant,une queue plus prononcée de photocourant apparait à basse température.

Sur l'ensemble de ces résultats, Fig. (3.7.) et Fig. (3.8.), on distingue deux énergies d'activation. La première de l'ordre de 0.13 à 0.2 eV, domine le mécanisme de photocourant à des températures supérieures à 220° K. La deuxième est de l'ordre de 0.08 à 0.1 eV et domine le mécanisme de photocourant à des températures plus basses.

A haute température, (473° K > T > 300° K), le comportement desdeux catégories d'échantillons (5 W et ≥ 10 W) est légèrement différent, Fig. (3.9.). Dans les deux cas on distingue un maximum suivi par une décroissance du photocourant à des températures plus élevées qui se présente, quelquefois en deux étapes. La première est caractérisée par une énergie d'activation de l'ordre de 0.3 eV et la deuxième par une énergie d'activation plus importante (0.5 eV). Il apparait une différence essentielle entre les deux catégories d'échantillons. La première catégorie (5 W) présente un minimum de photocourant à une température de l'ordre de 360 à 370° K suivie par une région où l'énergie d'activation est beaucoup plus importante que dans les échantillons préparés à 10 W, (0.45 à 0.6 eV). Nous montrons sur la Figure (3.10.) une variation typique du photocourant en fonction de $10^3/T$ (470 > T > 300° K) à des intensités variables d'éclairement pour un échantillon préparé à basse puissance.

3.8.3. EXPRESSION GENERALE DE LA PHOTOCONDUCTIVITE POUR UN CENTRE RECOMBINANT PROFOND.

Pour étudier la cinétique de recombinaison dans les différentes régions des courbes $i_{ph} = f(10^3/T)$, nous allons utiliser le schéma de recombinaison de la Figure (3.11.). Sur ce schéma nous avons fait les hypothèses suivantes :

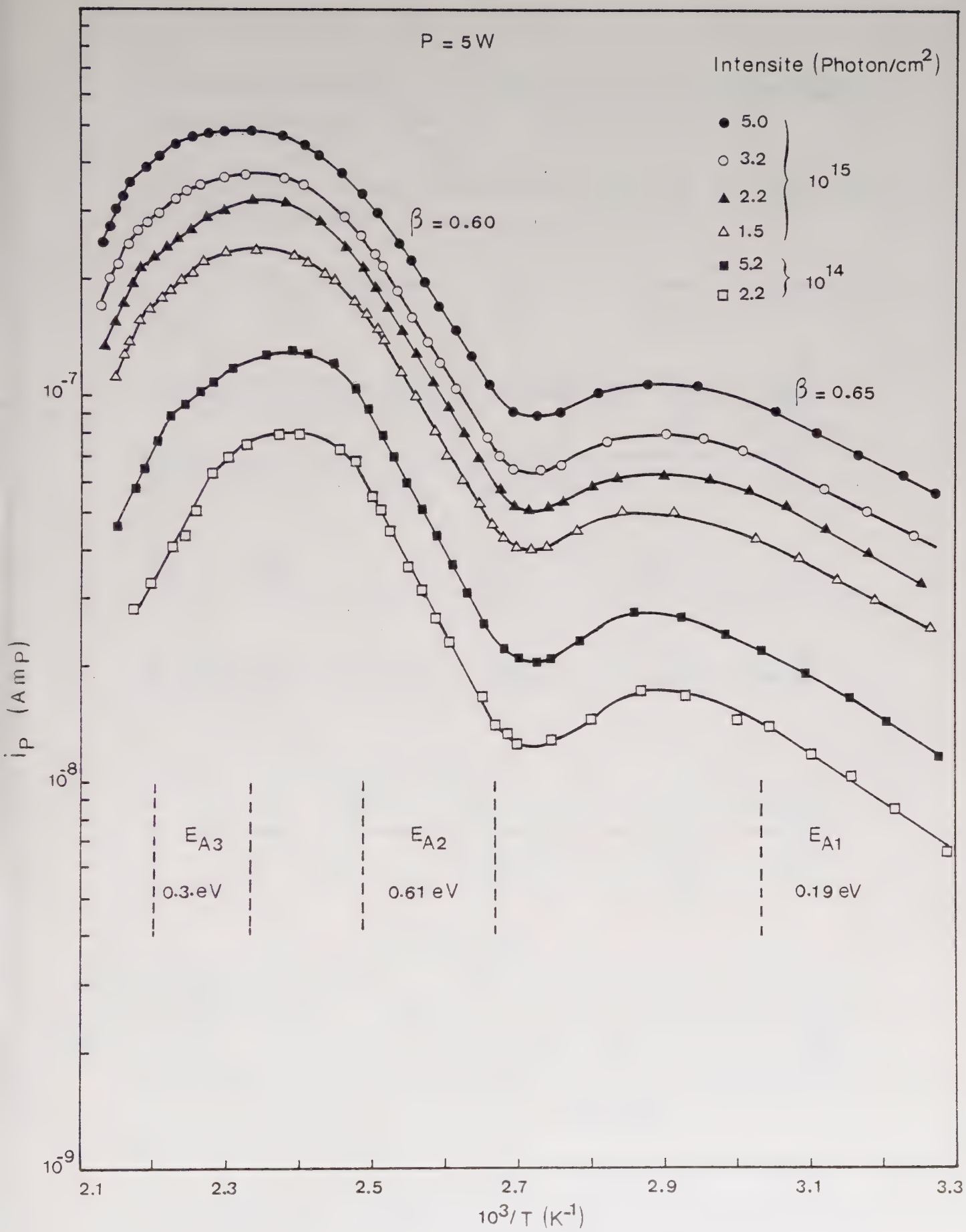

P = 5 W
Intensite (Photon/cm^2)
5.0
3.2
2.2
1.5
10^{15}
5.2
2.2
10^{14}
β = 0.60
β = 0.65
10^{-7}
10^{-8}
10^{-9}
i_P (Amp)
E_{A3}
0.3 eV
E_{A2}
0.61 eV
E_{A1}
0.19 eV
2.1
2.3
2.5
2.7
2.9
3.1
3.3
$10^3/T$ (K^{-1})

Fig. (3.10)

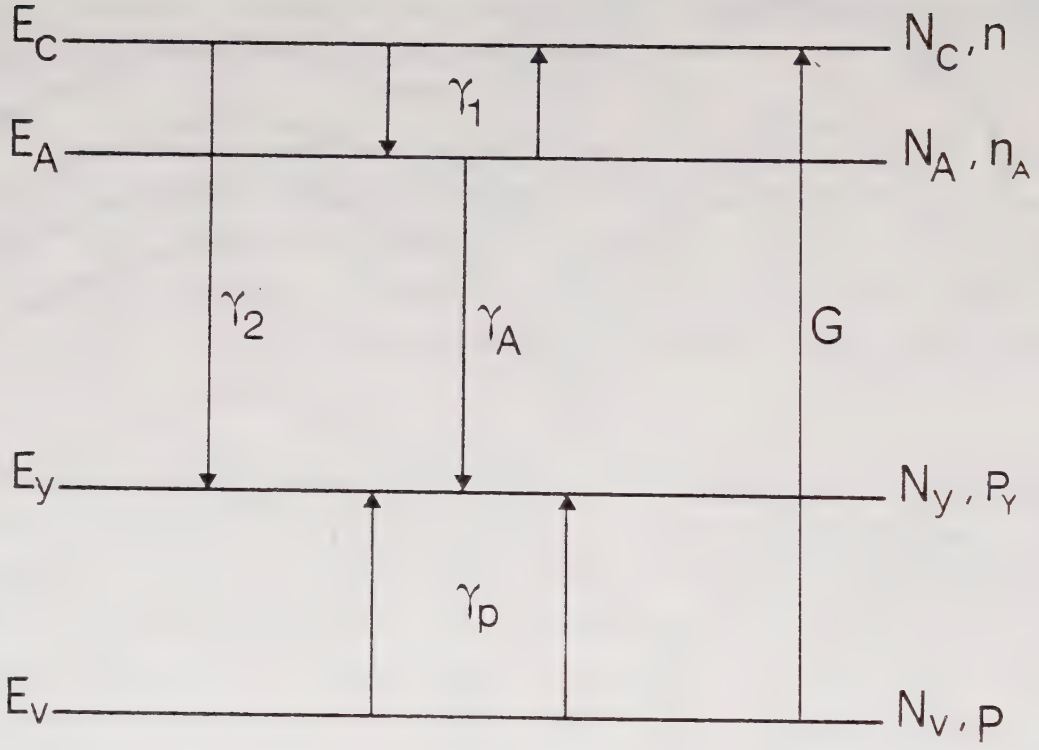


Fig. (3.11.) - Schéma de transitions pour la variation de photocourant en fonction de $(10^3/T)$. N_c, N_A, N_y, N_v représentent respectivement le nombre total d'états disponibles dans la bande de conduction E_c, la queue de bande E_A, la bande des centres recombinants E_y et la bande de valence E_v. n_c, n_A, n_y et p représentent l'occupation de ces niveaux.

i) Toutes les bandes de densité d'états dans le gap sont confinées à des niveaux discrets.

ii) On a négligé la bande de défauts à E_x ainsi que la densité d'états dans la queue de la bande de valence E_B.

Les équations du bilan détaillé s'écrivent, en régime stationnaire :

$$\frac{dn_c}{dt} = G + \gamma_1 n_A N_{CA} - \gamma_1 n_c (N_A - n_A) - \gamma_2 (N_y - n_y) n_c = 0 \qquad (3.46.)$$

$$\frac{dn_A}{dt} = \gamma_1 n_c (N_A - n_A) - \gamma_1 n_A N_{CA} - \gamma_A n_A (N_y - n_y) = 0 \qquad (3.47.)$$

$$\frac{dn_y}{dt} = \gamma_2 n_c (N_y - n_y) + \gamma_A n_A (N_y - n_y) + \gamma_p (N_y - n_y) N_{vy} - \gamma_p n_y p = 0 \qquad (3.48.)$$

$$\frac{dp}{dt} = G + \gamma_p (N_y - n_y) N_{vy} - \gamma_p n_y p = 0 \qquad (3.50.)$$

et l'équ. de neutralité :

$$\Delta p + \Delta p_y = \Delta n + \Delta n_A \qquad (3.50.)$$

où γ est le coefficient de capture défini au § (3.4.)

N_{CA} et N_{vy} sont définis par :

$$N_{CA} = N_c \exp - (E_c - E_A)/kT \qquad (3.51.)$$

$$N_{vy} = N_v \exp - (E_y - E_v)/kT \qquad (3.52.)$$

De (3.46.) et (3.47.) on a :

$$G = \gamma_2 n_c (N_y - n_y) + \gamma_A n_A (N_y - n_y) \qquad (3.53.)$$

On a aussi :

$$p_y = N_y - n_y \tag{3.54.}$$

$$n_c = n_o + \Delta n \tag{3.55.}$$

$$p_y = p_{yo} + \Delta p_y \tag{3.56.}$$

$$n_A = n_{Ao} + \Delta n_A \tag{3.57.}$$

où n_{co}, p_{yo} et n_{Ao} sont les valeurs de n_c, p_y et n_A à l'obscurité. Ils sont définis par :

$$n_o = N_c \exp - (E_c - E_{Fo})/kT \tag{3.58.}$$

$$p_{yo} = N_y \exp - (E_{Fo} - E_y)/kT \tag{3.59.}$$

$$n_{Ao} = N_A \exp - (E_A - E_{Fo})/kT \tag{3.60.}$$

De l'équation (3.47.) on peut écrire :

$$\frac{n_A}{n} = f = \frac{\gamma_1 N_A}{\gamma_1 n_c + \gamma_1 N_{cA} + \gamma_A p_y} = \left[\frac{N_A}{N_c}\right] \exp \left[\frac{E_c - E_A}{kT}\right] \tag{3.61}$$

$$\text{ou} \quad \frac{n_A}{n} = f = \delta \left[\frac{N_A}{N_c}\right] \exp \left[\frac{E_c - E_A}{kT}\right] . \tag{3.62.a.}$$

$$\text{et} \quad \delta = \left[1 + \frac{n_c}{N_{CA}} + \frac{\gamma_A}{\gamma_1} \frac{p_y}{N_{CA}}\right]^{-1} \tag{3.62.b.}$$

ou de (3.62.) :

$$n_A = f\, n_c \tag{3.63.}$$

De (3.53.) et (3.63.) on a :

$$G = \gamma_2 n_c (N_y - n_y) + \gamma_A n_c f (N_y - n_y) = (\gamma_2 + f\, \gamma_A) n_c p_y \tag{3.64.}$$

De (3.55.), (3.56.) et (3.64.) on a :

$$G = (\gamma_2 + f\,\gamma_A)(n_o + \Delta n)(p_{yo} + \Delta p_y) \qquad (3.65.a.)$$

à l'obscurité : $G = 0$, Δn, $\Delta p_y = 0$

De (3.65.) on a donc :

$$0 = (\gamma_2 + f\,\gamma_A) n_o p_{yo}$$

d'où :

$$G = (\gamma_2 + f\,\gamma_A)\left[\Delta n(p_{yo} + \Delta p_y) + n_o\,\Delta p_y\right] \qquad (3.65.b.)$$

En substituant (3.54.) à (3.57.) dans (3.48.) on obtient :

$$\gamma_A(\Delta n_A + n_{Ao})(p_{yo} + \Delta p_y) + \gamma_p(p_{yo} + \Delta p_y)N_{vy} -$$

$$\gamma_p(N_y - p_{yo} - \Delta p_y)(p_o + \Delta p) + \gamma_1(n_o + \Delta n)(p_{yo} + \Delta p_y) = 0 \qquad (3.66.)$$

En substituant pour Δp à partir de l'équation de neutralité (3.50.) dans (3.66.) et en négligeant le terme en Δp_y^2 on a :

$$p_y = \frac{\gamma_p(N_y - p_{yo})(\Delta n + \Delta n_A) - p_{yo}(\gamma_A\,\Delta n_A + \gamma_2\,\Delta n)}{\gamma_A(\Delta n_A + n_{Ao}) + \gamma_2(n_o + \Delta n) + \gamma_p\left[N_{vy} + N_y + p_o - p_{yo} + (\Delta n + \Delta n_A)\right]} \qquad (3.67.)$$

L'équation (3.65.b.) s'écrit aussi :

$$G = (\gamma_2 + f\,\gamma_A)\,\Delta n p_{yo} + (\gamma_2 + f\,\gamma_A)(n_o + \Delta n)\,\Delta p_y \qquad (3.68.)$$

De (3.67.) et (3.68.) on a :

$$\frac{G}{(\gamma_2 + f\,\gamma_A)\,\gamma_p} =$$

$$\frac{\Delta n p_{yo}(N_{vy} + N_y + p_o - p_{yo} + \Delta n + \Delta n_A) + (\Delta n + \Delta n_A)(N_y - p_{yo})(n_o + \Delta n)}{(\gamma_2 + f\,\gamma_A)(n_o + \Delta n) + \gamma_p(N_{vy} + N_y + p_o - p_{yo} + \Delta n + \Delta n_A)} \qquad (3.69.)$$

Pour obtenir (3.69.), on a supposé que :

$$f = \frac{n}{n_A} \simeq \frac{\Delta n}{\Delta n_A} = \bar{f} \qquad (3.70.)$$

Si p_{yo}, $p_o \ll N_y$ on a :

$$\frac{G}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)\ \gamma_p} = \frac{\Delta n p_{yo}(N_{vy}+N_y+\Delta n+\Delta n_A)+N_y(n_o+\Delta n)(\Delta n+\Delta n_A)}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)(n_o+\Delta n)+\gamma_p(N_{vy}+N_y+\Delta n+\Delta n_A)} \qquad (3.71.)$$

De (3.70.) et (3.71.) :

$$\frac{G}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)\ \gamma_p} = \frac{\Delta n p_{yo}\left[N_y+N_{vy}+\Delta n(1+\bar{f})\right]+(n_o+\Delta n)(1+\bar{f})N_y\ \Delta n}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)(n_o+\Delta n) + \left[N_y+N_{vy}+\Delta n(1+\bar{f})\right]\gamma_p}$$

ou :

$$\Delta n = \frac{G}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)\ \gamma_p} \cdot \frac{(\gamma_2+f\ \gamma_A)(n_o+\Delta n)+\gamma_p\left[(1+\bar{f})\ \Delta n+N_y+N_{vy}\right]}{P_{yo}\left[N_y+N_{vy}+(1+\bar{f})\ \Delta n\right]+N_y(1+\bar{f})(n_o+\Delta n)} \qquad (3.72.)$$

Si $(1+\bar{f})\ \Delta n \ll N_y$

et $\bar{f} = f$, l'équation (3.72.) s'écrit :

$$\Delta n = \frac{G}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)\gamma_p} \cdot \frac{(\gamma_2+f\ \gamma_A)(n_o+\Delta n)+\gamma_p(N_y+N_{vy})}{p_{yo}(N_y+N_{vy})+(1+f)(n_o+\Delta n)N_y} \qquad (3.73.)$$

Nous allons utiliser cette équation, dans la suite, pour décrire et discuter la cinétique de recombinaison dans les échantillons préparés à haute et à basse puissance.

3.8.3.a.) ECHANTILLONS PREPARES A HAUTE PUISSANCE.

Sur la Figure (3.11.) on a représenté l'allure générale des échantillons préparés à haute puissance de plasma. On peut distinguer sur cette figure quatre régions de photocourant. La première est située à des températures

inférieures à 230°K et elle sera discutée plus loin. La deuxième région couvre toute la plage entre 230 et 440° K environ, où le photocourant atteint sa valeur maximum. Cette région est caractérisée par une énergie d'activation de l'ordre de 0.14 à 0.20 eV. A des températures supérieures à 440°K le photocourant diminue quand la température augmente. Dans cette partie de caractéristiques $i_p = f(10^3/T)$ on distingue deux énergies d'activation. La première est de l'ordre de 0.20 à 0.36 eV. dans nos échantillons. La deuxième apparait à des températures plus élevées et elle est de l'ordre de 0.5 eV. Nous allons appliquer dans la suite l'équation (3.73.) à chacune de ces régions.

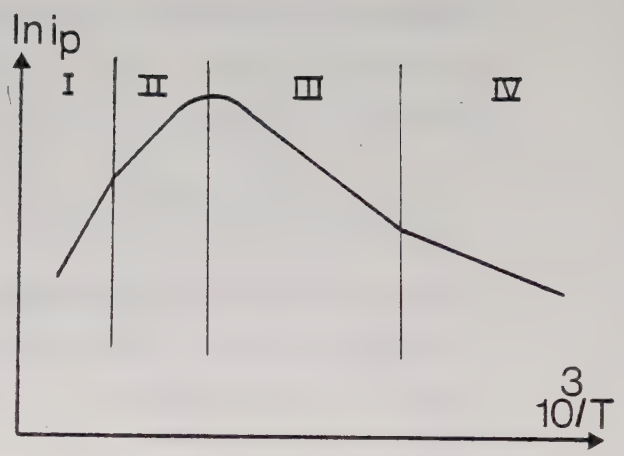


Fig. (3.11.) L'allure générale de $i_{ph} = f(1/T)$ des échantillons préparés à haute puissance.

Nous allons supposer que le niveau recombinant est profond et, par conséquent, on a :

$$N_y >> N_{vy}$$

Nous supposons de plus :

$$\gamma_p(N_y+N_{vy}) >> (\gamma_2+f\ \gamma_A)(n_o+\Delta n)$$

Dans ces conditions, (3.73.) s'écrit :

$$\Delta n = \frac{G}{(\gamma_2+f\ \gamma_A)} \quad \frac{1}{p_{yo}+f(n_o+\Delta n)} \qquad (3.74.)$$

où on a supposé que $f >> 1$.

Région II ($T < T_{max}$).

Dans cette gamme de température, on a $\Delta n << n_o$. Il faut donc

comparer p_{yo} et $f\,\Delta n$. Le calcul des ordres de grandeur de p_{yo} et $f\,\Delta n$ avec des centres recombinant assez profonds ($E_y-E_v \simeq 0.6$ eV et $E_{Fo}-E_y \simeq 0.4$ eV) et de concentration $N_y \simeq N_A$ conduise, dans nos conditions d'excitation, à :

$$f\,\Delta n \gg p_{yo}$$

c'est à dire que la concentration d'électrons piégés dans les états E_A sous excitation est supérieure à la concentration de trous présents, à l'équilibre thermique, sur les centres de recombinaison.

Dans ce cas (3.74.) s'écrit :

$$\Delta n^2 = \frac{G}{(\gamma_2 + f\,\gamma_A)}\,\frac{1}{f} \qquad (3.75.)$$

Si la condition $f\,\gamma_A \gg \gamma_2$ est réalisée dans cette région :

$$\Delta n = \left[\frac{G}{\gamma_A}\right]^{1/2} f^{-1} \qquad (3.76.)$$

La photoconductivité déterminée par les porteurs en excès dans les états étendus de la bande de conduction s'écrit :

$$\sigma_{ph} = e\,\mu_c\,\Delta n \qquad (3.77.)$$

de (3.76.), (3.62.) et (3.77.) on a :

$$\sigma_{ph} = e\,\mu\,\left(\frac{G}{\gamma_A}\right)^{1/2}\left(\frac{N_c}{N_A}\right)\exp -(E_c-E_A)/kT \qquad (3.78.)$$

Cette équation prévoit une énergie d'activation de l'ordre de 0.14 à 0.20 eV, en bon accord avec les résultats expérimentaux, Fig. (3.8.) et (3.9.).

La valeur de β dans (3.78.), ($\sigma_{ph} \propto i_p = kI$, ici $G \propto I$), vaut 1/2. Les valeurs expérimentales de β dans nos couches varient de 0.5 à 1, Fig. (3.9.). La région où $\beta = 0.5$ fait intervenir, comme nous venons de le voir, des transitions entre la queue de bande à E_A et la densité de défauts à E_y. Pour expliquer la variation linéaire de photocourant en fonction de l'intensité lumineuse, ($\beta = 1$), dans cette région, Arnouldussen et al. (1972)

et Spear et al. (1974) proposent le domaine de recombinaison suivant :

A basse température l'occupation des états à E_A et à E_y diminue, tandis que la population à E_{Fo} reste relativement la même. La recombinaison des porteurs à E_A avec les états à E_{Fo} devient maintenant importante. Si la densité d'états impliquée dans une telle transition est $N_F \simeq N_F kT$, alors la photoconductivité est dominée par le terme :

$$\sigma_{ph} = \frac{e\, G\mu}{f N_F} \left(\frac{N_c}{N_A}\right) \exp - (E_c - E_A)/kT \qquad (3.79.)$$

Cette expression prévoit une variation linéaire de la photoconductivité en fonction de l'intensité. Alors des valeurs de β, intermédiaires entre 0.5 et 1, signifient qu'une partie des électrons à E_A se recombinent avec les trous à E_y à travers le niveau de Fermi ($E_A \rightarrow E_{Fo} \rightarrow E_y$).

Région III ($T > T_{max}$).

Dans cette région $\Delta n \ll n_o$.

Nous allons admettre que $f\,\Delta n \ll f n_o \ll p_{yo}$ c'est à dire, en explicitant chacun de ces termes :

$$N_A \exp - \frac{(E_A - E_{Fo})}{kT} \ll N_y \exp - \frac{(E_{Fo} - E_y)}{kT}$$

$$\text{ou } \frac{N_A}{N_y} \ll \exp \frac{(E_A - E_{Fo}) - (E_{Fo} - E_y)}{kT}$$

Cette condition est aisément remplie si $(E_A - E_{Fo})$ est supérieur à $(E_{Fo} - E_y)$ et si N_A et N_y sont du même ordre de grandeur. On peut prendre typiquement : $E_A - E_{Fo} = 0.7$ eV et $E_{Fo} - E_y = 0.5$ eV.

Dans ces conditions (3.74.) s'écrit :

$$\Delta n = \frac{G}{(\gamma_2 + f\,\gamma_A)} \frac{1}{p_{yo}} \qquad (3.80.)$$

a) Si $f\,\gamma_A \gg \gamma_2$ on a :

$$\Delta n = \frac{G}{f\gamma_A} \frac{1}{p_{yo}} \qquad (3.81.)$$

De (3.62.), (3.77.) et (3.81.) on a :

$$\sigma_{ph} = \frac{e\,G}{\gamma_A}\,\frac{N_A \mu}{N_c N_y}\,\exp\left[\,(E_{Fo}-E_y) \;-\; (E_c-E_A)\,\right]/kT \qquad (3.82.)$$

Cette expression prévoit une énergie d'activation de l'ordre de 0.20 à 0.36 eV, en bon accord avec les résultats expérimentaux, Fig.

b) Si $\gamma_2 >> f\ \gamma_A$,

$$\Delta n = \frac{G}{\gamma_2}\,\frac{1}{p_{yo}} \qquad (3.83.)$$

ou

$$\sigma_{ph} = \frac{e\,G\mu}{\gamma_2}\exp\,(E_{Fo} - E_y)\,/kT \qquad (3.84.)$$

Cette expression prévoit une énergie d'activation de l'ordre de 0.3 à 0.5 eV, en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Région I ($T < 230°$ K).

Spear et al. (1974) ont montré que dans cette région les courbes de photoconductivité et de la mobilité sont parallèles et ils sont arrivés à la conclusion que le photocourant dans cette région est contrôlé par l'énergie d'activation du saut des électrons près de E_A. La photoconductivité dans cette région, d'après ces auteurs, est donnée par :

$$\vartheta_{ph} = e\left[\frac{G}{\gamma_A}\right]^{1/2} (\mu_H)_o \exp\,(-W/kT) \qquad (3.85.)$$

Cette équation prévoit une énergie d'activation de l'ordre de $W \simeq 0.1$ eV. D'après nos mesures de conductivité, l'énergie de saut dans la queue de bande (W_A) est de l'ordre de 0.1 eV. Cette valeur est en bon accord avec l'énergie d'activation de la photoconductivité dans cette région.

3.8.3.b. ECHANTILLONS PREPARES A BASSE PUISSANCE.

Sur la Figure (3.13.) nous avons représenté schématiquement l'allure générale de la variation du photocourant en fonction de $(10^3/T)$ pour les échantillons préparés à basse puissance (5 W). Dans le domaine de température tel que $T < 340°$ K et $T > 410°$ K, les caractéristiques $i_p = f(10^3/T)$ ressemblent étroitement à celles des échantillons préparés à haute puissance. Dans le domaine de température $410 > T > 340°$ K, on observe l'apparition de deux régions nouvelles. La première est caractérisée par une variation rapide de photocourant donnant naissance à une forte énergie d'activation, 0.6 eV ($373 < T < 405°$ K), et la deuxième par une diminution de photocourant jusqu'à une valeur minimum située à $T \simeq 368°$ K environ. Nous discutons dans la suite chacune de ces régions :

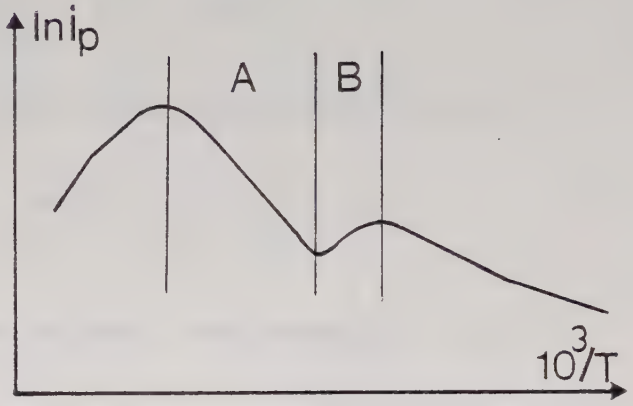


Fig.(3.13.)L'allure générale de $i_{ph}=f(1/T)$ des échantillons préparés à basse puissance.

Région A : ($373 < T < 405°$ K).

Pour comprendre le comportement de photocourant dans cette région, nous allons analyser tout d'abord l'équation générale d'un niveau recombinant, équ. (3.73.) . A partir de cette équation, nous allons chercher quelles sont les caractéristiques principales (profondeur, coefficient de capture, concentration) d'un tel centre recombinant pour donner naissance à une si forte énergie d'activation.

D'après l'équation (3.73.) une énergie d'activation maximum à $T < T_{max}$ peut être obtenue dans les conditions suivantes :

i) $\gamma_p(N_{vy}+N_y) >> (f\ \gamma_A+\gamma_2)(n_o+\Delta n)$

et $(n_o+\Delta n)(1+f)N_y >> p_{yo}(N_y+N_{vy})$

Dans ce cas l'équation (3.73.) s'écrit :

$$\Delta n = \frac{G}{\gamma_2 + f\,\gamma_A} \frac{(N_{vy}+N_y)}{(n_o+\Delta n)(1+f)N_y} \qquad (3.86.)$$

Puisque $\Delta n >> n_o$ dans cette région, on a alors :

$$\Delta n = \left[\frac{G}{\gamma_A}\right]^{1/2} \frac{1}{f} \left[\frac{N_{vy}+N_y}{N_y}\right]^{1/2}$$

où on a supposé que $f\,\gamma_A >> \gamma_2$ et $f >> 1$.

Si le niveau est profond ($N_y >> N_{vy}$) on obtient la relation (3.76.) et une énergie d'activation de l'ordre de $(E_c - E_A) \simeq 0.2$ eV.

Si le niveau est peu profond ($N_{vy} >> N_y$) on a :

$$\Delta n = \left[\frac{G}{\gamma_A}\right]^{1/2} \frac{1}{f} (N_{vy})^{1/2}$$

Cette relation prévoit une énergie d'activation extrêmement faible. En outre, la condition : $p_{yo}(N_y+N_{vy}) >> (n_o+\Delta n)(1+f)N_y$ n'est pas réalisable pour un niveau peu profond car dans ce cas $p_{yo} << \Delta n$.

Si on considère, d'autre part, l'ionisation d'un niveau situé en dessous de E_F, dans ce cas on s'attend à une diminution de photocourant plutôt qu'une augmentation rapide comme nous allons le voir plus loin.

Nous excluons donc la possibilité que la région (A) soit due à une ionisation d'un niveau situé en dessous du niveau de Fermi.

Nous discutons maintenant la possibilité d'ionisation d'un centre situé à 0.6 eV environ de la bande de conduction et donc situé au dessus du niveau de Fermi. Les résultats de mesure d'effet de champ dans a-SiH montrent l'existence d'une bande de défauts (E_X) situés effectivement de 0.45 à 0.6 eV en dessous de la bande de conduction. Un centre situé à 0.6 eV en dessous de la bande de conduction coïncide donc avec la bande E_x dans a-SiH. L'équation exprimant la variation de porteurs en excès d'un piège à électrons en fonction de la température s'écrit :

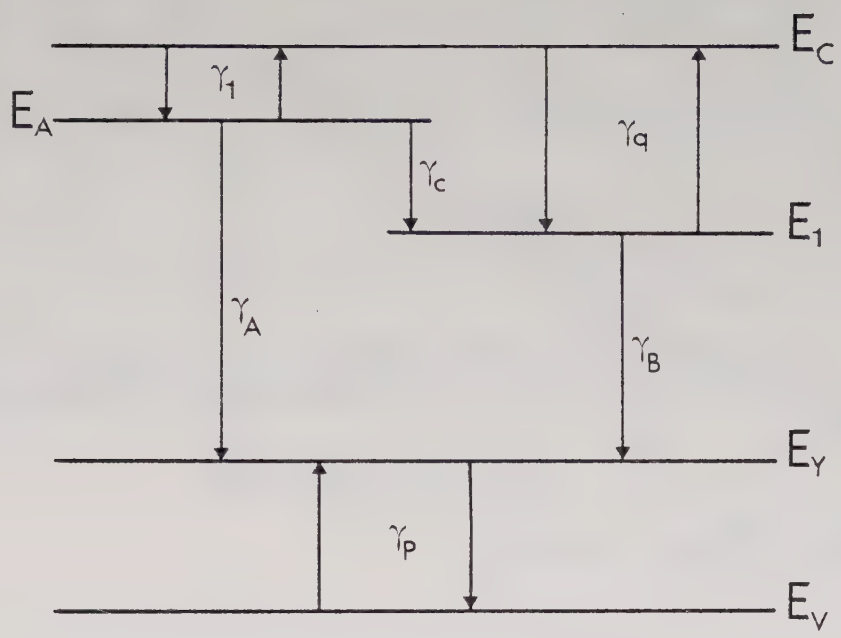


Fig.(3.14a)

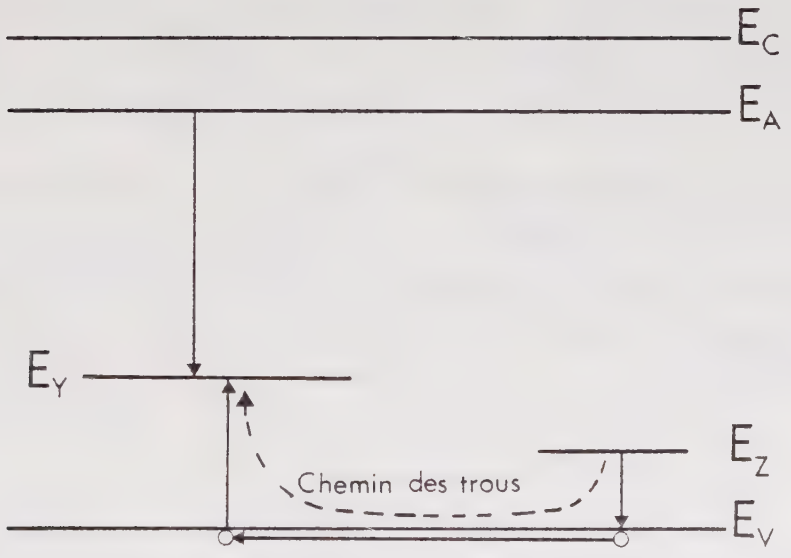


Fig. (3.14b)

$$\Delta n = \left[\frac{G}{\gamma_B}\right]^{1/2} \frac{1}{f_1}$$

où $f_1 = \frac{N_c}{N_1} \exp (E_c - E_1)/kT$

ou :

$$\vartheta_{ph} = e\mu \left[\frac{G}{\gamma_B}\right]^{1/2} \frac{N_1}{N_c} \exp - (E_c - E_1)/kT \qquad (3.87.)$$

E_1 et N_1 sont la position énergétique et la concentration du centre. L'énergie d'activation observée serait donc due à l'ionisation d'un tel centre.

Région B : (368 > T > 345° K)

Dans cette région on observe une diminution de photocourant quand la température augmente.

Nous discutons ici deux possibilités pour expliquer la diminution de photocourant. Dans le premier nous supposons l'existence d'un centre piège peu profond à E_z, Fig.(3.14.b.). Lorsque la température augmente, les trous sont émis à partir de ce centre vers la bande de valence. Ces trous sont rapidement capturés par le niveau recombinant à E_y. L'augmentation de la population à E_y va favoriser le taux de recombinaison des porteurs à partir de E_A, d'où une diminution de photocourant.

La deuxième possibilité est un transfert des électrons de E_A vers les centres pièges à E_1, Fig.(3.14.a.). Ce processus, pour certaines valeurs des probabilités des transitions, pourrait ralentir le taux de recombinaison à partir de E_A et par conséquent conduirait à une diminution de photocourant. Les détails d'un tel mécanisme, nécessitent cependant, une étude détaillée de la cinétique de recombinaison.

Nous montrons sur la Figure (3.15.) un résumé des transitions principales dans les échantillons préparés à haute et à basse puissance.

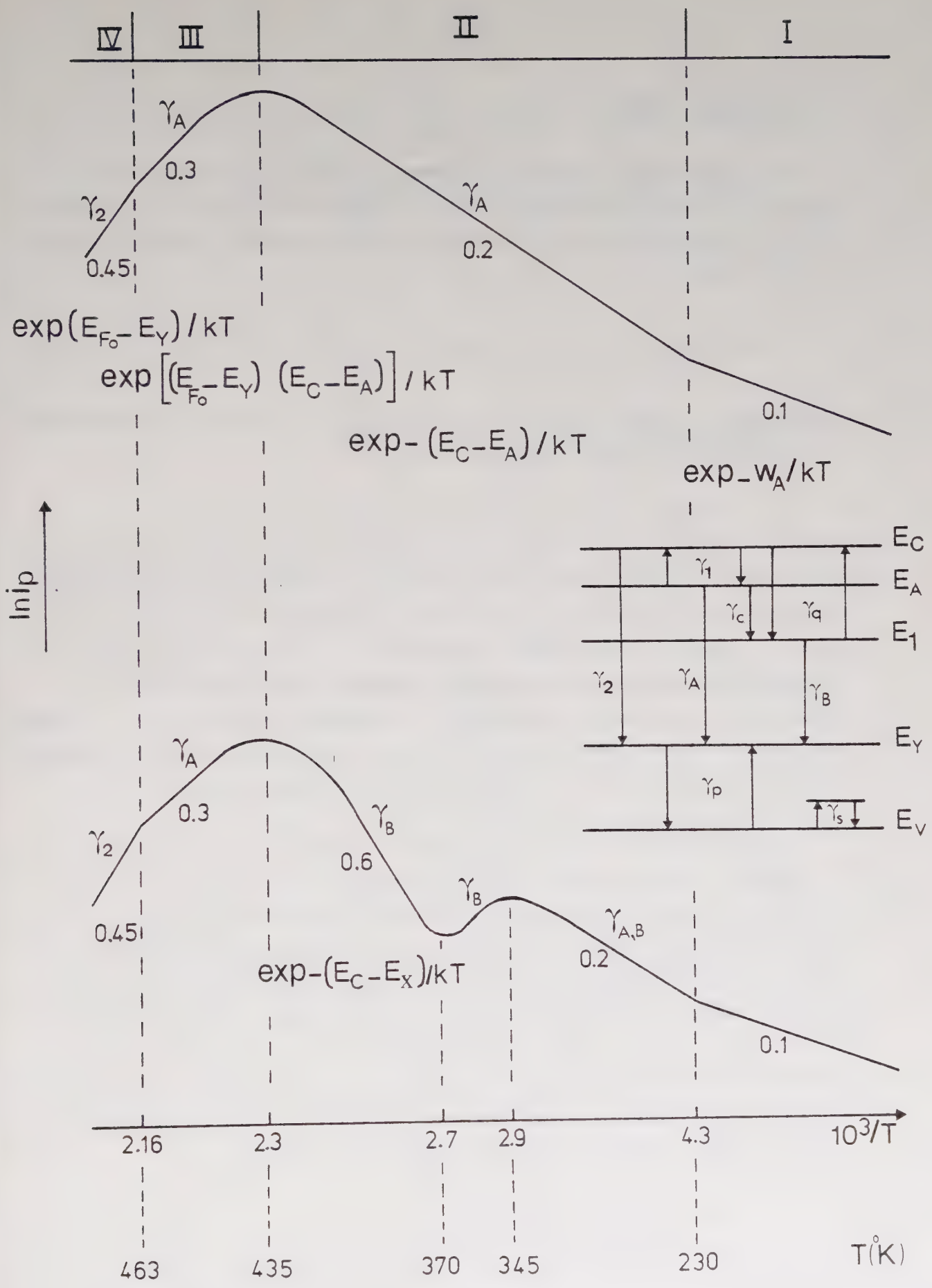

IV
III
II
I
γ_A
0.3
γ_2
0.45
γ_A
0.2
0.1
$\exp(E_{Fo}-E_Y)/kT$
$\exp\left[(E_{Fo}-E_Y)\ (E_C-E_A)\right]/kT$
$\exp-(E_C-E_A)/kT$
$\exp-w_A/kT$
lnip
E_C
E_A
E_1
E_Y
E_V
γ_1
γ_c
γ_q
γ_2
γ_A
γ_B
γ_p
γ_s
γ_A
0.3
γ_2
0.45
γ_B
0.6
γ_B
$\gamma_{A,B}$
0.2
0.1
$\exp-(E_C-E_X)/kT$
2.16
2.3
2.7
2.9
4.3
$10^3/T$
463
435
370
345
230
T(°K)

Fig. (3.15)

3.9. LE PRODUIT $\eta\mu\tau$

Par des mesures de photoconductivité il est possible de déterminer le produit du rendement quantique (η), de la mobilité (μ) et de la durée de vie (τ). Le produit ($\eta\,\mu\tau$) en fonction de la longueur d'onde est donné par (voir équ. 3.14.) :

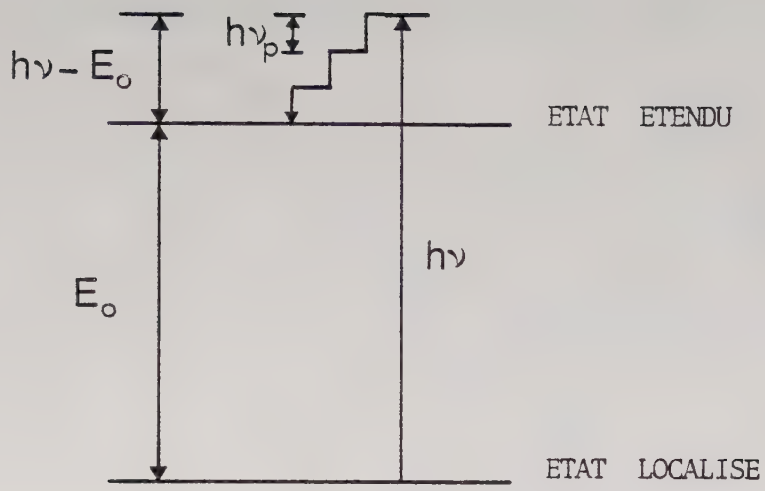
$$\eta\mu\tau = i_{ph}(\lambda)\left\{ e\ I_o\left[1-R(\lambda)\right]\left[1-e^{-\alpha(\lambda)d}\right] E.h \right\}^{-1} \qquad (3.88.)$$

connaissant la valeur de $R(\lambda)$, $\alpha(\lambda)$ et $i_p(\lambda)$, on peut alors déterminer la dépendance énergétique du produit ($\eta\mu\tau$).

Sur la Figure (3.17.) on montre la variation du produit ($\eta\mu\tau$) en fonction de la longueur d'onde pour deux échantillons préparés à une puissance de 10 W. Le résultat du calcul à faible énergie est déterminé essentiellement par la précision de mesure de la constante d'absorption (α). Puisqu' il est peu probable que la mobilité (μ) ou la durée de vie (τ) varie appréciablement avec l'énergie, (Loveland et al. 1973/1974), le produit ($\eta\mu\tau$) est alors proportionnel au rendement quantique (η). L'aspect important qu'on peut remarquer sur la Figure (3.17.) est que (η) n'atteint sa valeur maximum ($\eta = 1$) qu'à des énergies supérieures au gap.

Knights et Davis (1974) ont présenté un modèle simple pour expliquer ce phénomène. Considérons une transition optique entre un état localisé de la bande de valence et un état étendu de la bande de conduction, Fig. (3.16.). Un électron, pour être libre, doit diffuser à une distance (r) et surmonter la barrière du potentiel attractif du trou piégé $E(r) = -e^2/\varepsilon r$. Le temps nécessaire pour cette diffusion est le temps de thermalisation, i.e. le temps pour que l'électron perde son énergie cinétique en excès. L'électron, en se thermalisant, va émettre de l'énergie sous forme de phonons. Si le taux d'émission de phonons est de l'ordre de la fréquence phononique (ν_p), le temps de thermalisation est alors de l'ordre de :

$$t = \frac{\left[h\nu - E_g\right] + \dfrac{e^2}{\varepsilon r}}{h\,\nu_p^2} \qquad (3.89.)$$


hν - E_o
hν_p
ETAT ETENDU
hν
E_o
ETAT LOCALISE

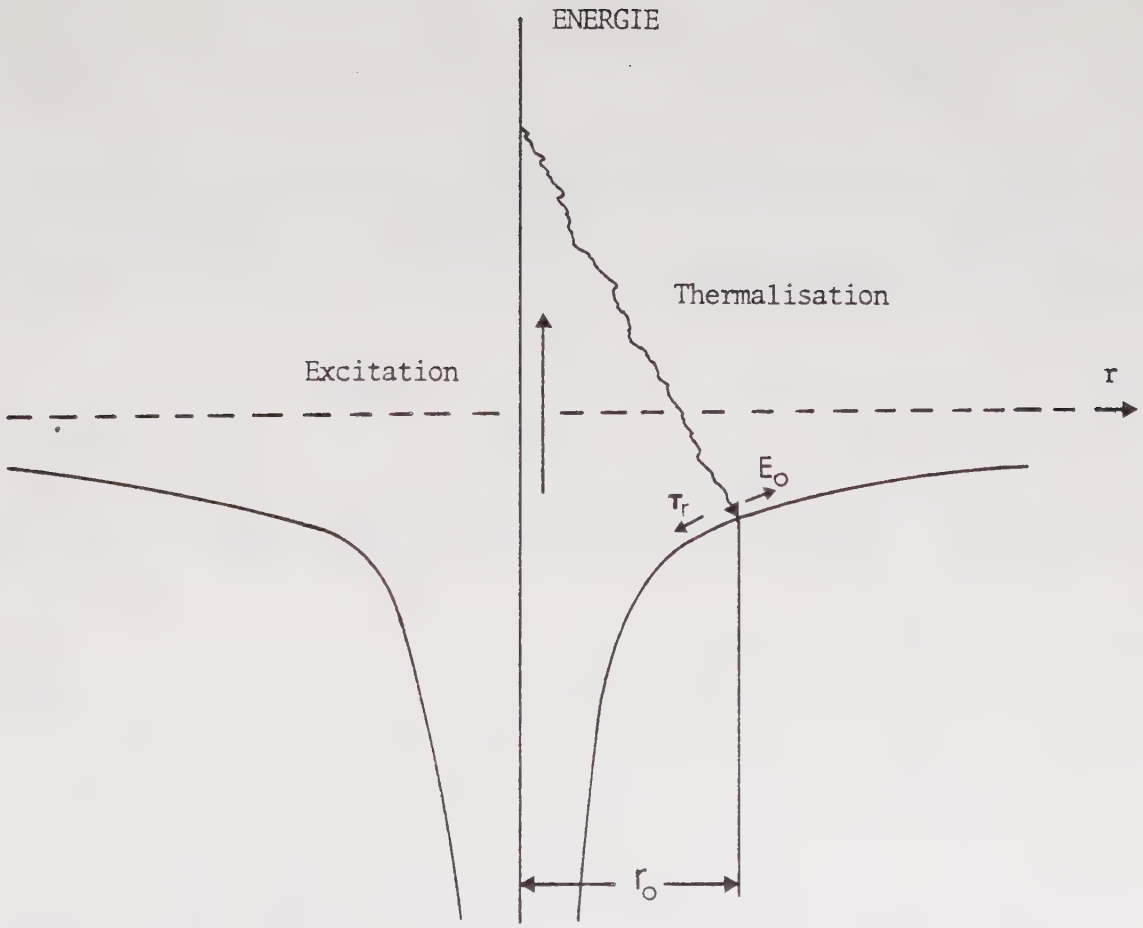

ENERGIE
Thermalisation
Excitation
r
E_o
T_r
r_o

Fig. (3.16)

Pendant ce temps l'électron va diffuser jusqu'à une distance r donnée par :

$$r \simeq \sqrt{Dt} \qquad (3.90.)$$

où D est le coefficient de diffusion.

A la fin de la thermalisation, la séparation r_o entre l'électron et le trou est solution de :

$$\frac{r_o^2}{D} = \frac{\left[h\nu - E_g\right] + \frac{e^2}{\varepsilon r_o}}{h\,\nu_p^2} \qquad (3.91.)$$

L'énergie de liaison de la paire électron-trou séparée par cette distance r_o est :

$$E_o = \frac{e^2}{\varepsilon r_o} \qquad (3.92.)$$

Soit r_c le rayon critique de séparation entre l'électron et le trou tel que pour $r_o > r_c$ la paire se dissocie et pour $r_o < r_c$, elle restera associée. L'énergie potentielle $E(r_c)$ correspondant à ce rayon est de l'ordre de 2 kT :

$$\frac{e^2}{\varepsilon r_c} = 2\,kT \qquad (3.93.)$$

Dans la limite des champs électriques faibles, l'expression du rendement quantique s'écrit :

$$\eta = \left[1 + \frac{e^4}{4\,\tau_r\,\varepsilon^2 (kT)^2 D} \exp\frac{E_o}{kT}\right]^{-1} \qquad (3.94.)$$

où τ_r est "la durée de recombinaison".

De (3.91.) à (3.94.), Knights et Davis ont calculé numériquement $\eta = f(h\nu)$ pour une série de valeurs des paramètres τ_r, D, et ν_p. Les aspects importants des résultats de ce calcul sont :

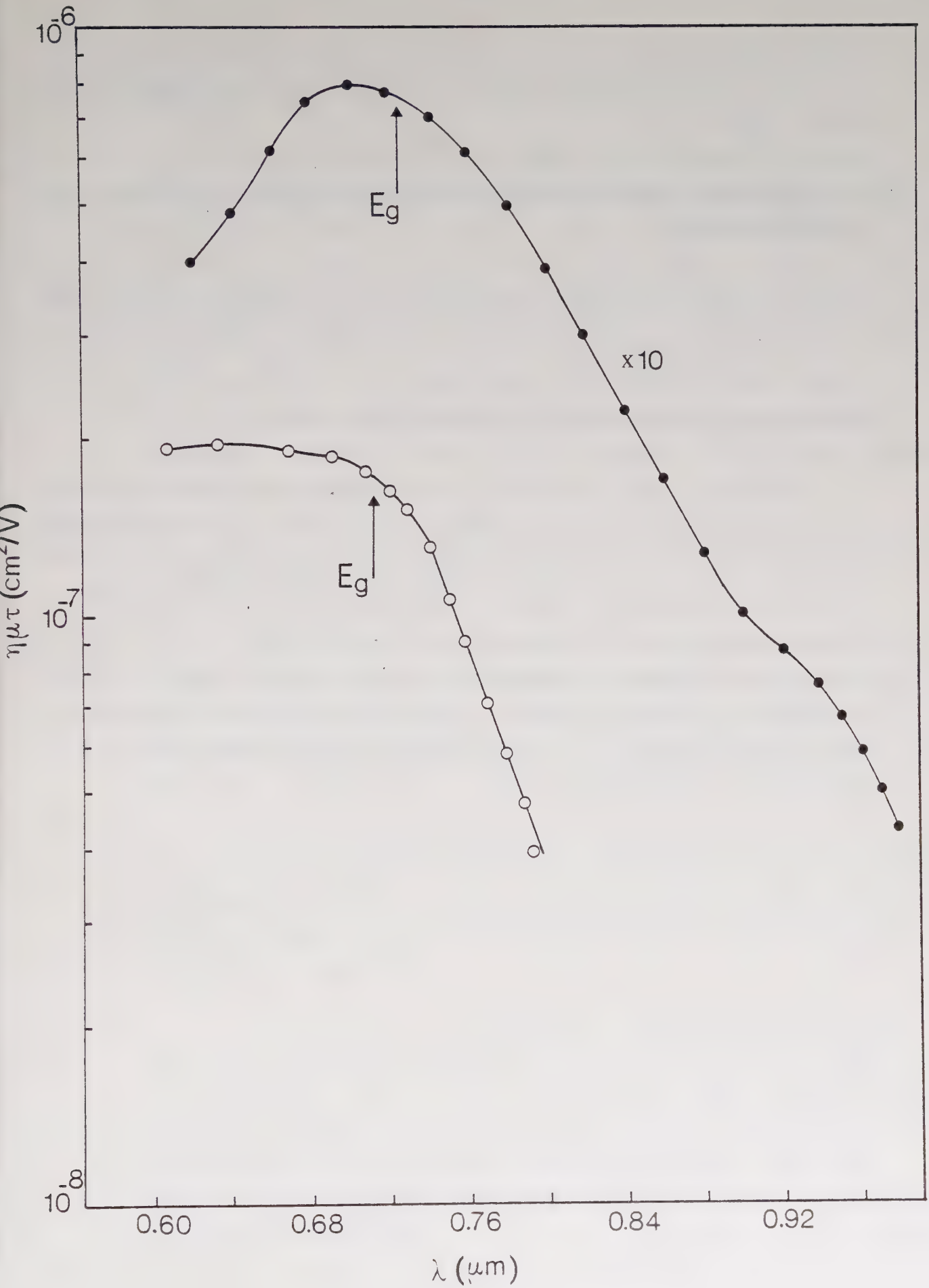

10^{-6}
10^{-7}
10^{-8}
$\eta\mu\tau$ (cm^2/V)
E_g
E_g
x 10
0.60
0.68
0.76
0.84
0.92
λ (μm)

Fig.(3.17)

i) Le rendement quantique est fini pour des valeurs de l'énergie telle que $h\nu < E_g$ et varie exponentiellement dans cette région. C'est ce qu'on observe sur la Figure (3.17.).

ii) Le rendement quantique est inférieur à l'unité à $h\nu = E_g$ en accord aussi avec l'expérience

iii) A des énergies de photons supérieures à E_g le rendement quantique tend vers une saturation. Dans notre cas, ce comportement n'a pas été toujours observé. Si la recombinaison à la surface est importante, le produit $\eta\mu\tau$ tend à diminuer à plus haute énergie. Nous attribuons cette diminution à une durée de vie plus faible des porteurs créés proche de la surface.

Le produit ($\eta\mu\tau$) caractérisant les propriétés de la photoconductivité dans nos échantillons est sensiblement plus faible que les valeurs mesurées dans a-SiH préparé par décharge luminescente dans des conditions favorables. Les meilleures valeurs du produit ($\eta\mu\tau$) que nous avons obtenues sont de l'ordre de 10^{-7} cm^2/V par rapport à 10^{-5} cm^2/V obtenu par Loveland et al. (1973/1974) dans a-SiH. La faible valeur de ($\eta\mu\tau$), dans notre cas, implique l'existence de davantage de défauts et en particulier de centres de recombinaison qui diminuent la durée de vie des porteurs majoritaires en excès. Ceci est confirmé par la valeur relativement élevée du nombre de spins qui atteint 10^{17} spins/cm^3, voir (chap. 1).

CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié les propriétés optiques et la photoconductivité de a-SiHCl. La bande interdite optique E_g déterminée en extrapolant $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ vers $\alpha = 0$ est de l'ordre de 1.8 eV pour des échantillons contenant 6 % d'hydrogène et autant de chlore. Dans a-SiH, de telles valeurs de E_g correspondraient à une concentration en hydrogène de l'ordre de 12 % at. Ces résultats confirment que le chlore est lié à la matrice et qu'il compense les liaisons coupées.

Les mesures de réponse spectrale de photoconductivité montrent l'existence d'une densité locale d'états située à 1.4 eV environ en dessous de la bande de conduction.

Nous avons étudié la cinétique de recombinaison dans les échantillons préparés à haute et à basse puissance :

- dans les échantillons préparés à haute puissance la transition principale ($440 > T > 230°$ K) correspond à la recombinaison sur un centre profond de porteurs piégés dans les états de queue de la bande de conduction. A des températures plus élevées ($T > 470°$ K), la transition de recombinaison s'effectue entre la bande de conduction et le centre recombinant.

Dans les échantillons préparés à basse puissance (5 W), nous avons mis en évidence une densité locale d'états située de 0.45 à 0.6 eV en dessous de la bande de conduction. L'apparition de cette densité d'états pourrait être liée au mécanisme de transport de saut à portée variable observée en conductivité à l'obscurité.

Le produit $(\eta\mu\tau)$ caractérisant les propriétés de photoconductivité dans nos échantillons est de l'ordre de 10^{-7} cm^{+2}/V par rapport à 10^{-5} cm^2/V dans a-SiH. La faible valeur de $\eta\mu\tau$ dans nos couches implique l'existence de défauts et en particulier de centres de recombinaison qui fixent la durée de vie des porteurs majoritaires en excès. Ceci est confirmé par la valeur relativement élevée du nombre de spins (10^{17} spins/cm^3) dans nos échantillons.

CHAPITRE IV

PHOTOLUMINESCENCE DE *a*-SiHCl

INTRODUCTION 151

4.1. RECOMBINAISON RADIATIVE DANS LES MATERIAUX AMORPHES 156

4.2. MODELE DE PAIRE ELECTRON-TROU 157

4.3. RAPPEL DE DIFFERENTS MODELES DE RECOMBINAISON RADIATIVE DANS a-SiH 157

4.3.1.) Introduction 157

4.3.2.) Principaux résultats des modèles de luminescence dans a-SiH 158

4.4. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION 164

4.4.1.) Appareillage 164

4.4.2.) Forme du spectre de photoluminescence 166

4.4.3.) Origine de la bande de luminescence 166

4.4.4.) Spectre de photoluminescence en fonction de la température 168

4.4.4.a.) Aspect général de I = f(T) 169

4.4.4.b.) La luminescence à basse température ($T < 50°$ K) 171

4.4.4.c.) La luminescence à haute température ($T > 100°$ K) 174

4.4.5.) Recombinaison non radiative 175

4.4.6.) Influence de l'énergie d'excitation sur la diminution de luminescence à haute température ($T > 100°$ K) 179

4.4.7.) Choix du modèle de luminescence dans a-SiHCl 180

4.4.7.a.) Modèle de paire donneur accepteur 180
4.4.7.b.) Modèle de Stokes shift 181
4.4.7.c.) Concepts et fluctuations de queues de bande 183

4.4.8.) Déplacement du maximum du spectre de luminescence en fonction de la température 185

4.4.9.) Variation de la largeur à mi-hauteur en fonction de la température 189

4.4.10.) Diminution de l'intensité de la bande de luminescence en fonction de la température 192

4.4.11.) Mécanisme de luminescence dans a-SiHCl à $80 > T > 60°$ K 193

4.4.12.) Différence d'énergie entre absorption et luminescence 195

4.4.13.) Effet du chlore sur la position du maximum du spectre de luminescence. 196

Conclusion 203

INTRODUCTION.

Le premier modèle qui a été proposé pour décrire la luminescence dans a-SiH se basait sur une valeur du gap de mobilité de l'ordre de 1.6 eV, Engemannet Fischer (1974 a, b). Les mesures d'absorption optique effectuées ultérieurement sur ce matériau ont montré que la largeur de la bande interdite optique était plutôt de l'ordre de 1.8 eV. D'autre part, la bande d'émission de luminescence est située à 1.3 eV environ. Plusieurs modèles ont été proposés ensuite pour expliquer la différence d'énergie de 0.4 à 0.5 eV entre absorption et luminescence, Street (1978), Morigaki et al. (1978), Dunstan et Boulitrop (1981). Un modèle valable de luminescence doit expliquer, avant tout, cette différence d'énergie ainsi que d'autres aspects caractérisant la bande d'émission, à savoir : le déplacement du maximum du spectre de luminescence et l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température, les mécanismes à l'origine du taux de décroissance de la luminescence avec le temps, etc...

Dans la première partie de ce chapitre, nous rappelerons les résultats essentiels des différents travaux sur la luminescence de a-SiH. Ce rappel nous aidera à mieux développer notre discussion. Nous présenterons ensuite les aspects généraux caractérisant la luminescence dans notre matériau a-SiHCl. Dans cette partie, nous opterons pour le choix d'un modèle concernant la nature des porteurs recombinants. Ce choix est basé sur des travaux théoriques et expérimentaux effectués sur a-SiH.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous discuterons les difficultés et les critiques assignées aux différents modèles de luminescence. Nous opterons ensuite pour le choix d'un modèle. Se basant sur ce modèle, nous présenterons et interpréterons le déplacement du spectre de luminescence et l'évolution de sa largeur à mi-hauteur en fonction de la température. L'interprétation de la différence

d'énergie entre absorption et luminescence constitue un des points importants que doit expliquer un modèle. Ceci sera donné à la fin de cette partie.

L'effet du chlore sur la luminescence dans notre matériau sera présenté dans la dernière partie de ce chapitre.

4.1. RECOMBINAISON RADIATIVE DANS LES MATERIAUX AMORPHES.

Dans un semiconducteur on distingue deux types de recombinaison. La première est la recombinaison radiative où l'émission des photons donne naissance à la bande de luminescence observée. La deuxième est la recombinaison non radiative où le processus se traduit par une émission de phonons après des étapes intermédiaires.

Les mesures du spectre de luminescence, sa dépendance avec la température et la fréquence de la lumière excitatrice, ainsi que des mesures de temps de déclin donnent des informations détaillées sur les états qu'occupent l'électron et le trou avant de se recombiner. C'est pourquoi les mesures de luminescence sont un outil efficace pour étudier les états localisés dans les queues de bandes ainsi que les centres de défauts dans la bande interdite.

Les processus qui précèdent la recombinaison sont l'excitation, la thermalisation et/ou la relaxation de la matrice. Les porteurs doivent être excités d'abord au dessus d'un niveau à partir duquel la recombinaison radiative se produit. Après le processus d'excitation, les porteurs généralement se thermalisent à une énergie plus basse dans la bande de conduction ou la bande de valence. Dans un matériau amorphe le processus de thermalisation pourrait se poursuivre dans les queues des bandes. La thermalisation d'un porteur continue aussi longtemps que le taux d'émission de phonons, qui dépend fortement de la densité d'états, est plus important que le taux d'émission de photons dont la dépendance avec la densité d'états est plus faible, Stern (1972), Weiser (1972).

Dans un cristal pur, la thermalisation s'arrête aux bords des bandes. Dans un semiconducteur amorphe, les porteurs peuvent, comme nous venons de le voir, thermaliser plus loin dans la queue de bande. Si la densité d'états dans la bande interdite est très importante, le taux d'émission de phonons est toujours plus grand que celui des photons, et si la matrice est déformable, elle va se relaxer autour des porteurs en excès. Ceci va donner naissance à un "Stokes shift" de la bande de luminescence par rapport à celle de l'excitation. Le degré de relaxation varie d'un site à l'autre, et par conséquent, la relaxation de la matrice va contribuer à l'élargissement du spectre.

4.2. MODELE DE PAIRE ELECTRON-TROU.

Au-delà d'un seuil de température bien déterminé, l'intensité de luminescence décroit rapidement quand la température augmente, Fig. (4.4.) L'énergie d'activation de cette décroissance, qui est due à un processus non radiatif est de l'ordre de (0.9 à 0.12 eV) dans notre cas. Les résultats de luminescence ne peuvent pas être expliqués par un mécanisme de recombinaison bimoléculaire (bande à bande) où n'importe quel électron en excès peut se recombiner avec n'importe quel trou. Dans un cristal pur, à basse température, la luminescence est associée à des excitons qui se recombinent. Dans un matériau amorphe le terme "exciton" peut être remplacé par la notion générale de paire électron-trou liespar l'interaction coulombienne, Knight et Davis (1974), Pai et Enck (1975). Les états de queues de bande, dans les matériaux amorphes, semblent avoir le même état de charge, quelle que soit leur occupation, que celui de leur bande respective.

La luminescence est une conséquence de la recombinaison électron-trou lié, dont l'énergie de liaison peut être déterminée en étudiant la variation de l'intensité de luminescence en fonction de (1/T) ($\simeq$ 0.1 eV dans a-SiHCl). Cette valeur est relativement élevée comparée à l'énergie de liaison excitonique dans les semiconducteurs cristallins (1 meV à 20 meV), Dimmock (1967). L'énergie de liaison des excitons dans le Si est de 14.7 meV, Shaklee (1970) et, par conséquent, la partie activée de la bande de luminescence commence à 20° K, Bagaev (1971), par rapport à 90° K environ dans le a-SiHCl. La forte énergie de liaison des paires électron-trou pourrait être l'une des origines du bon rendement de luminescence de Si dans la phase amorphe par rapport à la phase cristalline, Fischer (1979) La forte énergie de liaison des paires électron-trou est liée peut être à la nature des états dans la queue de bande. L'énergie coulombienne entre les charges localisées est plus grande qu'entre les états étendus de Bloch, Fischer (1979).

4.3. RAPPEL DE DIFFERENTS MODELES DE RECOMBINAISON RADIATIVE DANS a-SiH.

4.3.1. INTRODUCTION.

Plusieurs interprétations ont été données au mécanisme de

recombinaison dans a-SiH. Ces interprétations appartiennent à quatre écoles principales, et la plupart des autres modèles ne sont qu'une variante de ces interprétations. Le premier de ces modèles a été proposé par Engemann et Fischer (1974 a, b, 1977). Ces auteurs interprètent la luminescence en terme de transitions "zéro phonon" d ' excitons associés aux états localisés dans la queue de la bande de valence et celle de la bande de conduction. Leur interprétation est basée sur la distribution de densité d'étatsobtenue par effet de champ , (Madan, Le Comber et Spear, 1976), une énergie de bande interdite Eg de 1.55 eV (Loveland, Spear et Al-Sharbaty, 1973) et sur la facilité avec laquelle la bande de luminescence diminue quand on applique un champ électrique externe.

Un autre modèle, basé sur des mesures de résonance magnétique, avec détection optique (RMDO), a été proposé par Morigaki et al. (1978). Dans ce modèle la bande de luminescence a été interprétée en terme de transition donneur-accepteur. Le même modèle a été adopté par le groupe de Shefield, Searle et al. (1979).

Street (1978) a proposé, d'autre part, un modèle basé sur l'interaction électron-phonon donnant un Stokes-shift de 0.4 à 0.5 eV. Dans ce modèle, la bande de luminescence est due à l'auto-piégeage des excitons liés aux états localisés dans la queue de bande.

Plus récemment, Dunstan et Boulitrop (1981) ont proposé un modèle dans lequel la fluctuation des queues de bande, due au désordre, joue le rôle principal pour déterminer le mécanisme de luminescence.

Nous discutons dans la suite, d'une façon plus détaillée, les principaux résultats des différents modèles. Cette introduction nous servira plus loin à mieux développer la discussion de nos résultats expérimentaux.

4.3.2. PRINCIPAUX RESULTATS DES MODELES DE LUMINESCENCE DANS a-SiH.

Engemann et Fischer (1974 a, b, 1977) ont rapporté pour la première fois un spectre de luminescence de a-SiH. A 25° K, ce spectre contient trois bandes qui sont situées à 1.25, 1.1 et 0.92 eV. Les trois bandes de luminescence ont le même comportement en fonction de la température. Elles présentent une énergie d'activation de l'ordre de 0.13 eV à des températures

supérieures à 100° K. Ces auteurs ont cherché à déterminer si dans a-SiH la recombinaison radiative est due à des paires électron-trou ou à des excitons. Une conséquence du modèle de paires électron-trou corrélées est que la recombinaison radiative est monomoléculaire. Les coefficients de recombinaison et de dissociation sont inversement proportionnels à leur constante de temps respective τ_r et τ_d. L'équation du bilan détaillé s'écrit :

$$\frac{dn_p}{dt} = G - \frac{n_p}{\tau_r} - \frac{n_p}{\tau_d} \qquad (4.1.)$$

où G est le taux de génération. Puisque l'intensité de luminescence décroit exponentiellement à haute température avec une énergie d'activation ΔE, le coefficient de dissociation τ_d^{-1} a alors une forme exponentielle :

$$\frac{1}{\tau_d} = \frac{1}{\tau_{do}} \; e^{-\Delta E/kT} \qquad (4.2.)$$

à l'équilibre $\frac{dn_p}{dt} = 0$, d'où :

$$n_p(T) = G \left[\frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_{do}} \; e^{-\Delta E/kT} \right]^{-1} \qquad (4.3.)$$

Cette équation prévoit une variation linéaire du logarithme de l'intensité en fonction de (1/T), ce qui est généralement le comportement observé à haute température (> 150° K).

Dans ce modèle,Engemann et Fischer, ont supposé un gap de mobilité de 1.5 eV. Par conséquent, d'après ce modèle,il n'existe pas de différence d'énergie entre la bande d'émission et celle de l'absorption.

Pankove et Carlson (1977 a, b) au RCA, ont observé un spectre de luminescence situé à 1.3 eV dans a-SiH préparé par décharge luminescente. Ce spectre contient des structures qui ont été attribuées aux interférences. En appliquant un champ électrique l'intensité de photoluminescence diminue. D'autre part, la forme du spectre est indépendante de l'intensité d'excitation et sa variation en fonction de la température présente une partie activée. De ces observations, ces auteurs ont suggéré que la maximum à

1.3 eV était dû à la recombinaison d'un exciton lié à un centre, "probablement l'hydrogène". Le groupe de RCA a observé également une diminution de l'intensité de photoluminescence quand l'hydrogène est exodiffusé thermiquement. Pour expliquer ce comportement, ils ont supposé que l'hydrogène introduit un centre de recombinaison radiatif et que l'exodiffusion de l'hydrogène laisse une liaison pendante qui se comporte comme un centre non radiatif.

Des travaux plus récents par le groupe de Xerox, Street (1978), Tsang et Street (1978). Street, Knights et Biegelsen (1979) Street, Biegelsen et Stuke (1979), ont interprété les résultats de luminescence en terme d'excitons polaroniques, en supposant une interaction électron-phonon assez importante pour tenir compte de la différence d'énergie entre la bande interdite et la bande de luminescence. L'argument principal donné par Street et al. (1978),en faveur de ce modèle,est basé sur un calcul de bilan détaillé de la constante d'absorption à 1.3 eV. En l'absence d'interaction électron-phonon, ils estiment que l'on doit s'attendre à ce que l'absorption à 1.3 eV soit plusieurs ordres de grandeur plus importante. Pour expliquer l'augmentation entre 10 et 60° K, ces auteurs suggèrent que, sous l'effet de la température, la diffusion des porteurs l'un vers l'autre, accroit la probabilité de recombinaison radiative. Dans le modèle de Street et al., la diminution de luminescence entre 60 et 150° K est dominée par le saut des polarons près des centres non radiatifs. Au-dessus de 150° K, elle est dominée par l'ionisation excitonique suivie par une capture des porteurs sur le même centre. L'argument présenté par le groupe de Xerox contre l'interprétation du spectre de luminescence en terme de bande "zéro phonon" est le suivant : si on interprète l'élargissement du spectre de luminescence sans tenir compte de l'interaction électron-phonon, ceci impliquera une distribution des énergies de liaison excitonique et, par conséquent, une dépendance différente en fonction de la température de l'intensité de luminescence à chaque énergie de luminescence. Des complications peuvent s'ajouter à cette conclusion du fait que l'interaction électron-phonon n'est probablement pas la seule force localisant les deux particules. Dans ce cas l'élargissement du spectre de luminescence doit être discuté en terme d'une description énergétique complète des paires électron-trou, Paesler et William Paul (1980). Le groupe de Xerox rapporte, d'autre part, que la forme du spectre de luminescence ne dépend pas de la température, bien que l'intensité de ce spectre en dépende fortement.

Pour ce groupe, ce fait confirme que la largeur du spectre de luminescence est due à l'interaction électron-phonon plutôt qu'à une distribution des énergies excitoniques. Ils excluent, d'autre part, le rôle du centre de défaut comme un centre de luminescence puisque une relation inverse a été observée entre l'intensité de luminescence et la densité des défauts liés aux spins. En étudiant le temps de déclin de la luminescence, le groupe de Xerox a observé deux régions. Une région où le temps de déclin est relativement rapide (< 1 μs) et une région où apparait une longue queue associée à un temps de déclin lent ($\simeq 30$ μs). La région de déclin rapide a été interprétée en terme de passage par effet tunnel sur des centres de défauts profonds. Ces centres présentent un chemin non radiatif qui est à l'origine de la diminution de la population de paires. La partie de déclin lent a été associée à un processus radiatif faisant intervenir des paires qui n'empruntent pas le chemin non radiatif des centres de défauts. Ces auteurs estiment aussi que ce chemin compétitif peut épargner les électrons dont la distance au plus proche défaut est plus grande qu'une distance critique R_c. Le temps de déclin radiatif, d'après ce groupe, est 10^3 fois plus important que ce que l'on attendait pour une transition radiative. Tsang et Street (1978) ont expliqué cette "anomalie" en terme de rapport des rayons (m) de l'orbite de l'électron et celui de trou. Mott (1977) a suggéré que la force d'oscillateur pour une telle transition optique est réduite par un facteur (m^3). La valeur de m = 10 trouvée par Tsang et Street (1978), à partir de leur résultat du temps de déclin pourrait expliquer le facteur 10^3. Street et al. (1978) montrent que, dans les échantillons fortement luminescents, le nombre de paires électron-trou ayant une durée de vie τ, i.e. $G(\tau)\, d\tau$, a un maximum près de $\tau = 10^{-4}$ s et une largeur de deux décades. Les spectres de luminescence résolus en temps montrent un déplacement continuel du spectre vers les basses énergies lorsque le temps après la photoexcitation est augmenté jusqu'à 1.5 ms. Ces auteurs sont arrivés à la conclusion que les transitions de luminescence se font entre des états localisés dans les queues des bandes, déplacées par un Stokes-shift de 0.5 eV de l'énergie d'absorption optique provenant de l'interaction électron-phonon. Le déplacement de 0.15 eV de l'énergie du pic de luminescence en fonction du temps, est dû à la relaxation des porteurs dans la queue de bande. La distribution relativement large du temps de déclin est considérée par ce groupe comme une évidence que les transitions se font entre les états localisés. Ils ont représenté le temps de déclin τ par une relation analogue à celle des transitions donneur-

accepteur :

$$\tau = \tau_0 \exp (2 R/R_0) \qquad (4.4.)$$

où R est la séparation entre l'électron et le trou, R_0 est le plus grand des rayons de l'électron ou du trou et $\tau_0 = 10^{-8}$ sec.. Puisque $\tau = 10^{-4}$ sec. en moyenne, ils trouvent $R = 5\ R_0$ et l'éparpillement dans $G(\tau)$ est attribué à la distribution de R/R_0.

Morigaki et al. (1978), par des mesures de résonance magnétique avec détection optique (RMDO), ont observé trois valeurs de résonance ($g = 1.999$, 2.018 et 2.006) qu'ils ont associées à des trous piégés sur un niveau accepteur (A), et à des électrons sur deux types de centres donneurs, D_1 et D_2. Ils ont proposé que le processus non radiatif est lié au passage des électrons par effet tunnel de D_1 à D_2. Le maximum de la bande de luminescence à 1.3 eV a été attribué aux transitions entre D_1 et le niveau accepteur (A), tandis que la largeur de l'émission a été interprétée en terme de la distribution de la distance donneur-accepteur.

Nashashibi et al. (1977), Austin et al. (1979) et Searle et al. (1979), de Sheffield, ont publié une série de résultats sur la luminescence de a-SiH non dopé préparé par sputtering et a-Si dopé préparé par décharge luminescente. En étudiant le temps de déclin de la luminescence, le groupe de Sheffield a identifié trois régions différentes. A la première est associée une constante de déclin de 14 ns. La deuxième est une région non-exponentielle (15 ns à 1 μs) et finalement une troisième région exponentielle avec une constante de déclin de l'ordre de 20 μsec. Ils sont arrivés à la conclusion que le déclin jusqu'à quelques microsecondes est largement non radiatif (à part le 14 ns region) et que la contribution essentielle au déclin radiatif correspond à la troisième région. Puisque le déclin varie avec l'énergie d'émission, alors on est en présence d'une distribution de durée de vie radiative. Ce groupe accepte la conclusion de Street (1978) que l'interaction électron-phonon est à l'origine de l'élargissement du spectre d'émission mais que la contribution des énergies de transition provenant de désordre est aussi importante.

Morigaki et al. (1981), Hirabayashi et al. (1981) ont proposé un modèle mathématique pour rendre compte des résultats de temps de déclin de

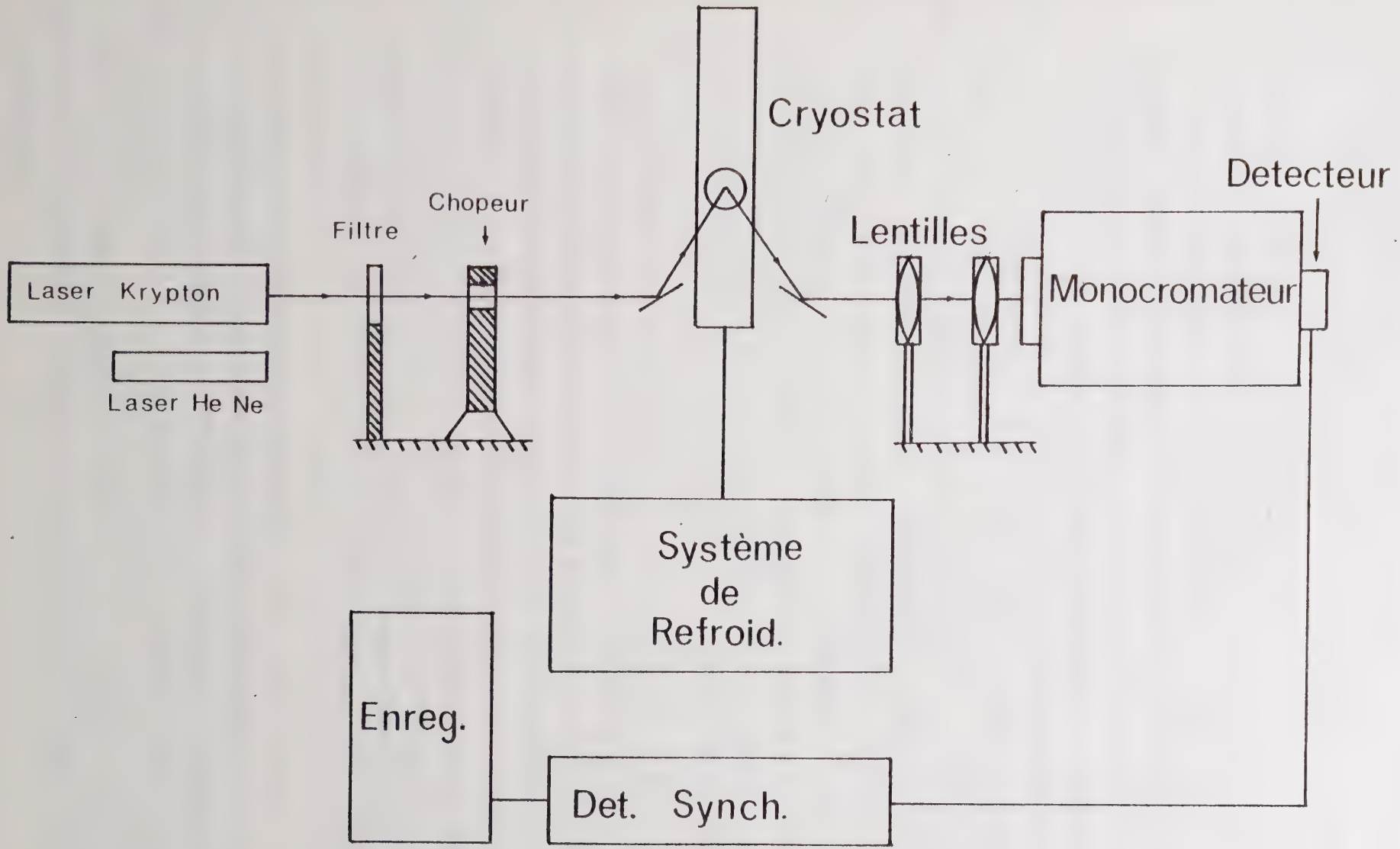

Cryostat
Detecteur
Chopeur
Filtre
Lentilles
Laser Krypton
Monocromateur
Laser He Ne
Système
de
Refroid.
Enreg.
Det. Synch.

Fig. (4.1)

la luminescence et de l'effet de fatigue. Dans ce calcul, ces auteurs ont négligé l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou ainsi que l'interaction électron-phonon pour la recombinaison radiative. Cependant, l'interaction électron-phonon a été prise en considération pour la recombinaison non radiative. En prenant une distribution Gaussienne pour la densité d'étatsdans la bande interdite, un bon accord a été obtenu entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques calculés à partir de ce modèle.

Dunstan et Boulitrop (1981), se basant sur la similarité entre le spectre d'absorption et celui de l'excitation en-dessous de la bande interdite sont arrivés à la conclusion que le "Stokes-shift" dans a-SiH est insignifiant.Ils ont proposé un modèle de l'état zéro-phonon qui rend compte du spectre de la luminescence et de l'absorption en terme de désordre lié à la fluctuation du gap d'énergie. Ces auteurs ont observé aussi une variation sub-linéaire du signal RPE induit par lumière en fonction de la puissance d'excitation pour tout le domaine accessible de celle-ci. Ce résultat a été interprété en terme d'un modèle de recombinaison de paires éloignées.Une longueur de diffusion d'au moins 1000 Å, à 30° K, a été calculée.

Se basant sur l'ensemble de ces résultats, nous proposons, dans §(4.4.7.c.) un modèle de luminescence pour interpréter nos résultats expérimentaux.

4.4.) RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

4.4.1.) APPAREILLAGE.

Sur la Figure (4.1.) on a représenté le schéma de mesure du spectre de luminescence en fonction de la température. L'échantillon est placé dans un cryostat à température variable (4.2 à 300° K). L'excitation est effectuée soit à l'aide d'un laser He Ne soit d'un laser à colorant pompé par un laser krypton. Le faisceau laser est ensuite "choppé" à 200 Hz. Le signal est filtré et focalisé sur la fente du monochromateur à l'aide d'un système de lentilles. Une diode Ge ou GaAs a été utilisée comme détecteur. Le signal est ensuite amplifié et analysé par un système de détection synchrone.

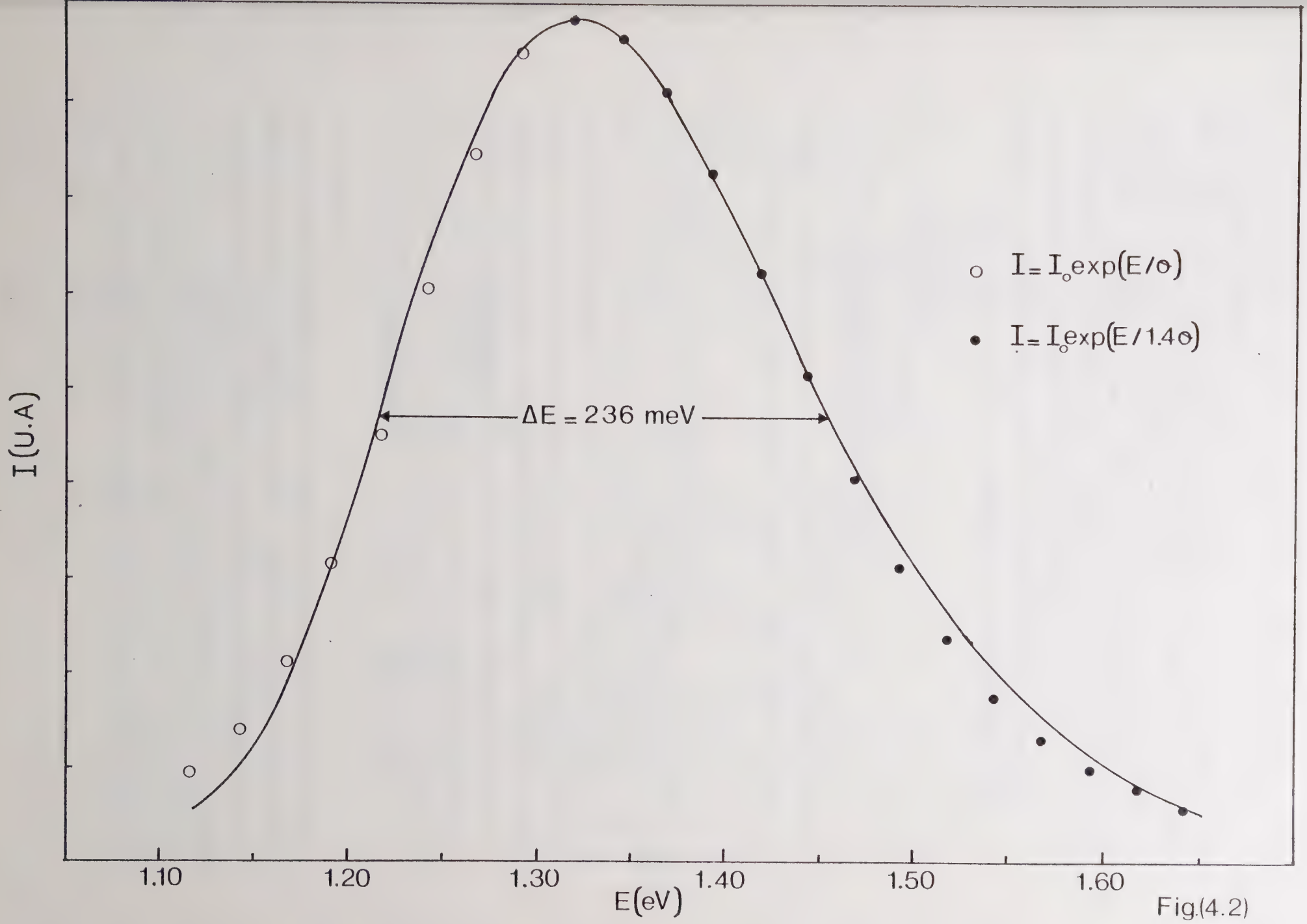

I(U.A)
ΔE = 236 meV
I = I_o exp(E/σ)
I = I_o exp(E/1.4σ)
1.10
1.20
1.30
1.40
1.50
1.60
E(eV)

Fig.(4.2)

4.4.2.) FORME DU SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE.

Sur la Figure (4.2.) on a montré un spectre typique de photoluminescence à 77° K. Le spectre est une bande large s'étendant de 1.1. à 1.6 eV et dont le maximum est centré à une énergie de l'ordre de 1.30 eV environ. La bande est légèrement assymétrique. Elle est plus large du côté haute énergie. Chaque moitié de la bande peut être représentée approximativement par une fonction Gaussienne, en bon accord avec la forme de la bande de luminescence dans a-SiH, Paesler et William Paul (1980). A une température donnée, nous n'avons pas remarqué une différence notable de la forme de bande de PL entre les échantillons préparés à haute et à basse puissance ainsi que des échantillons recuits.

4.4.3.) ORIGINE DE LA BANDE DE LUMINESCENCE.

Nous supposons, en accord avec les résultats publiés sur a-SiH, que la bande de luminescence à 1.3 eV environ est due à la recombinaison de paires électron-trou situées dans les états localisés des queues de bande. Comme dans a-SiH, la luminescence ne peut être associée à un centre de défaut car l'intensité est plus importante dans les échantillons ayant une plus faible densité de défauts. D'autre part, l'observation de paires électron-trou libres, formée à partir des états au dessus des seuils de mobilité est extrêmement improbable car la densité d'états des queues de bande est suffisamment élevée pour que le piégeage d'une telle paire s'effectue rapidement, Street (1978). Dans la suite nous parlerons plutôt de paires électron-trou liés par l'interaction coulombienne comme le fait Street. En éclairant l'échantillon, des paires électron-trou se forment et la recombinaison de ces paires géminées donne naissance à la bande de luminescence observée, et par conséquent, la recombinaison dans ce cas est monomoléculaire. L'importance de la recombinaison des porteurs libres (bimoléculaire et non géminée) est de moindre importance dans le a-Si et elle n'est favorisée que dans des conditions particulières, voir § (4.4.6.). Le modèle de recombinaison géminée, bien que contesté parfois, est actuellement le plus solidement établi, Collins et Paul (1981), Street (1980). Une des raisons principales est la faible distance séparant le trou et l'électron après thermalisation. En raison de la faible mobilité dans les états étendus, Street (1980) et Collins et al (1981) ont trouvé une séparation de l'ordre de 50 Å bien inférieure à la distance critique r_c

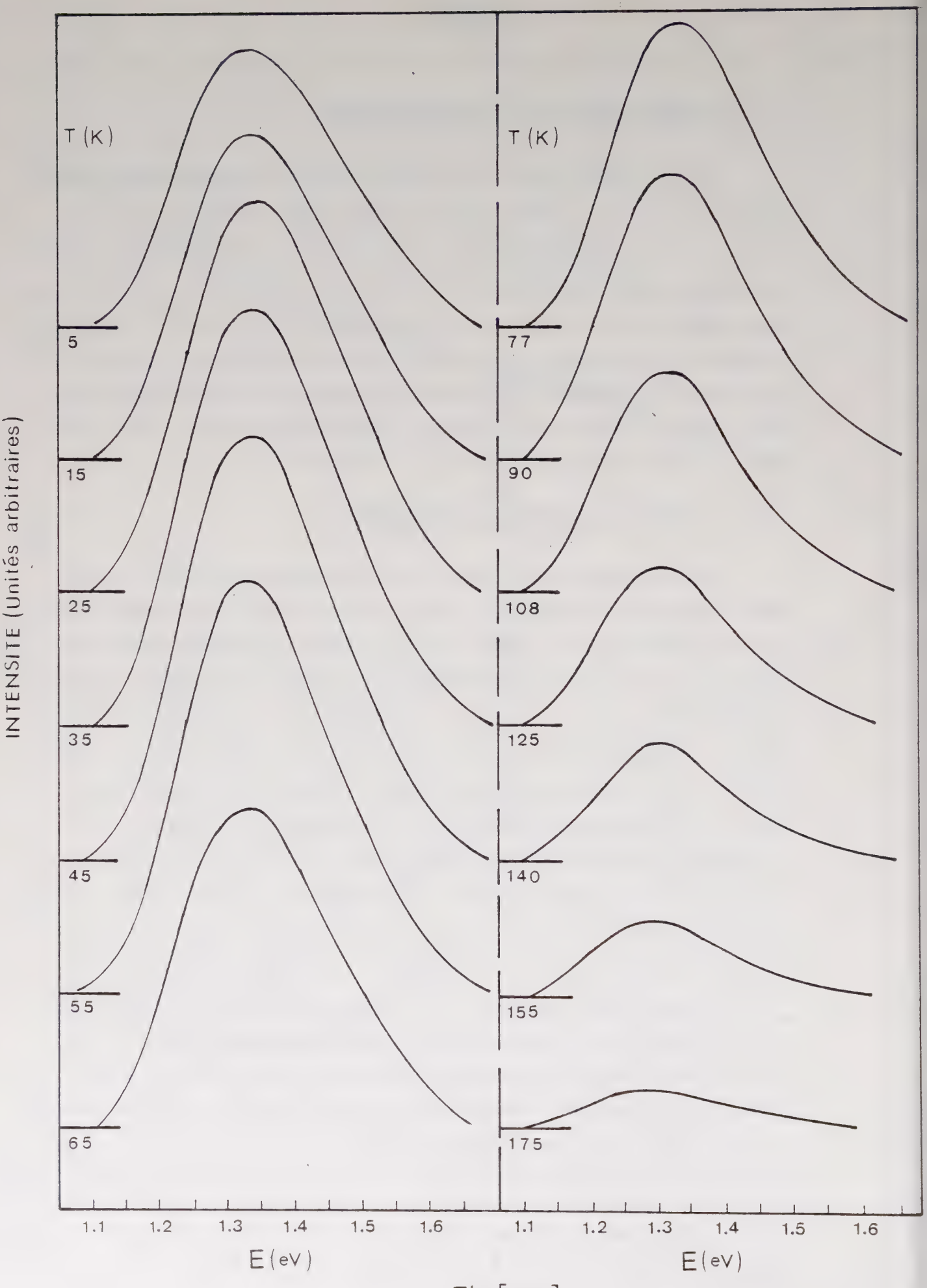

T (K)
5
15
25
35
45
55
65
T (K)
77
90
108
125
140
155
175
INTENSITE (Unités arbitraires)
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
E (eV)
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
E (eV)

Fig.[4.3]

d'Onsager définie par :

$$r_c = \frac{q^2}{\varepsilon kT} \qquad (4.5.)$$

où ε est la constante diélectrique et q la charge de l'électron.

La distance r_c est telle que si $r < r_c$ la paire géminée a une forte probabilité de se recombiner et si $r > r_c$, elle a une forte probabilité de se dissocier. Cependant, cette distance r_c n'a plus de signification au-delà d'une certaine valeur à cause des fluctuations locales de potentiel qui deviennent alors supérieures au terme coulombien. Un modèle tenant compte de l'influence de la diffusion et de la recombinaison par effet tunnel sur le mécanisme de paires géminées a expliqué quantitativement le temps de déclin de la luminescence à toute température, Noolandi et al. (1980).

4.4.4. SPECTRE DE PHOTOLUMINESCENCE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

L'étude du spectre de luminescence en fonction de la température peut apporter des informations précieuses sur la nature des états initial et final qui donnent naissance à cette luminescence. Nous avons étudié systématiquement I (λ) pour un grand nombre d'échantillons préparés à des puissances de plasma allant de 5 à 40 W. Nous donnerons ici, tout d'abord, un aperçu général de certains aspects de la variation du spectre de luminescence en fonction de la température. Nous présentons ensuite deux modes de recombinaison ; la recombinaison Auger (non radiative) et la recombinaison bimoléculaire "non géminée" comme mécanismes possibles dans a-SiHCl.

4.4.4.a.) ASPECT GENERAL DU I = f(T)

Sur la Figure (4.3.) on montre le spectre de la bande de luminescence entre 5 et 175° K. Le maximum de cette bande "E_{max}" se déplace vers les basses énergies quand la température augmente, voir § (4.4.8.). Suivant la concentration en chlore, E_{max} est situé entre 1.26 et 1.36 eV à 77° K. La largeur à mi-hauteur ΔE varie elle aussi entre 18 meV et 25 meV suivant la concentration en chlore.

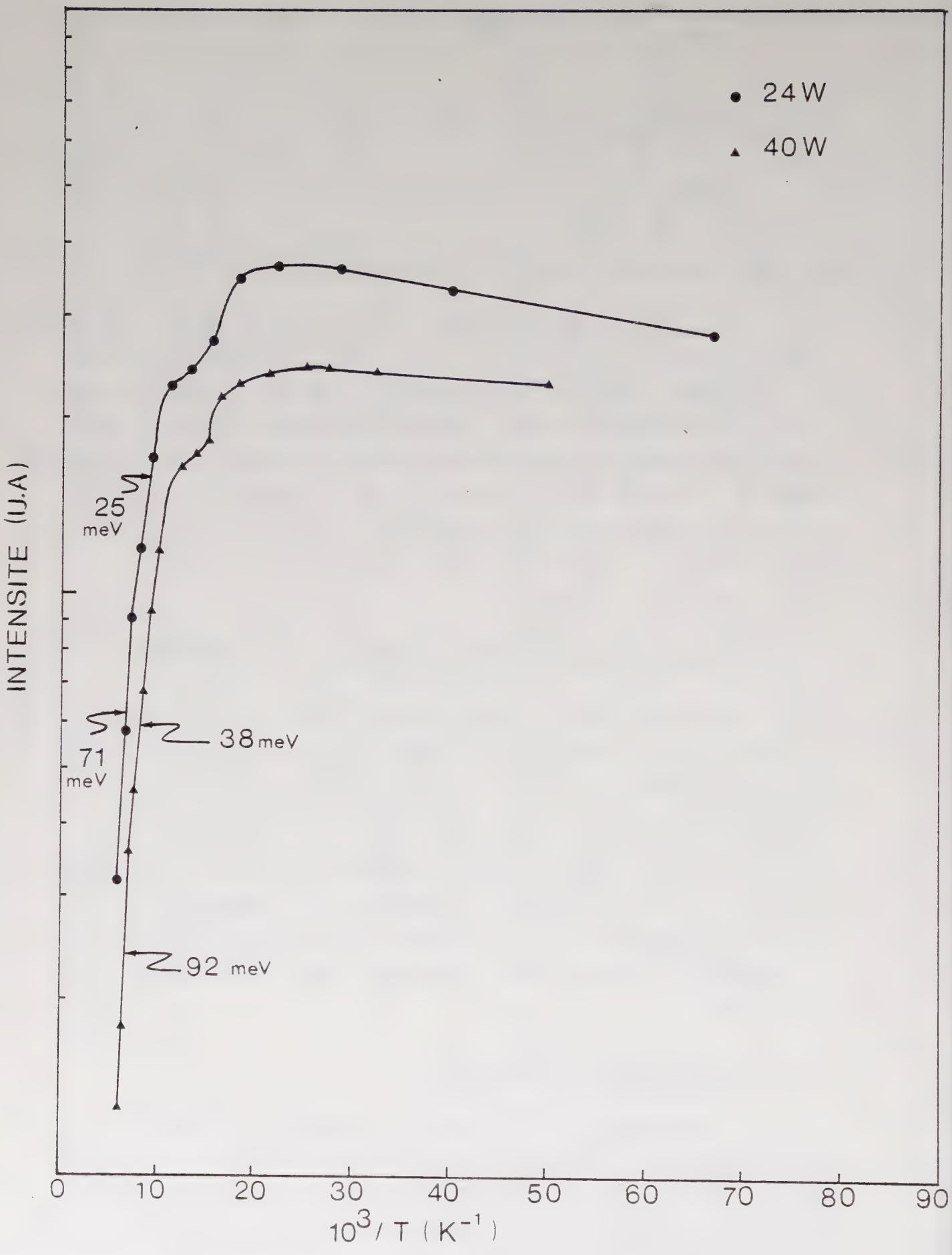

24W
40W
INTENSITE (U.A)
25 meV
38 meV
71 meV
92 meV
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
10^3 / T (K^-1)

Fig.[4.4]

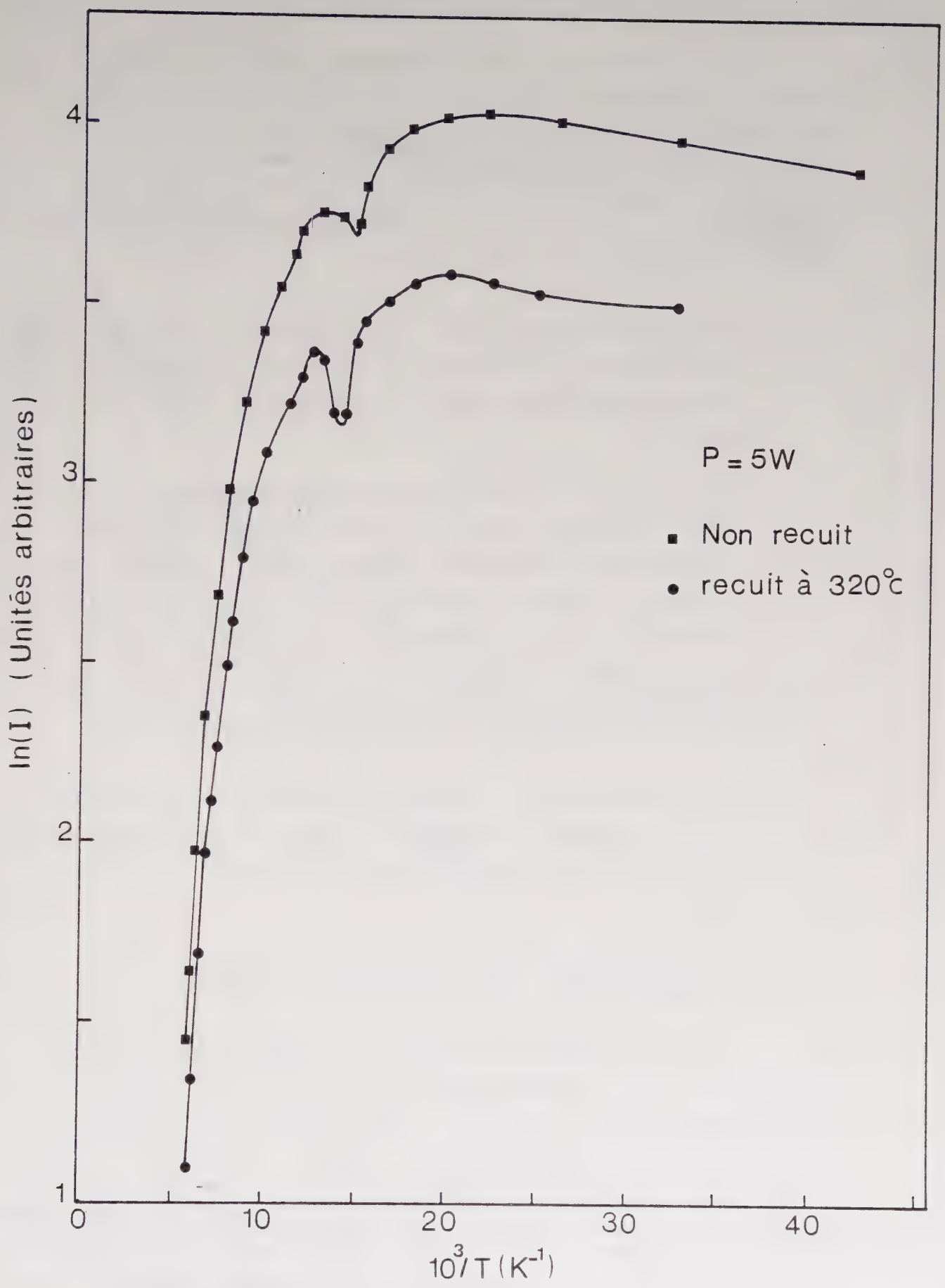

4
3
2
1
ln(I) (Unités arbitraires)
P = 5W
Non recuit
recuit à 320°c
0
10
20
30
40
10³/T (K⁻¹)

Fig.[4.5]

Sur la Figure (4.4.) on a représenté l'intensité intégrée du spectre de luminescence $\Phi(\lambda)$ en fonction de (1/T) pour deux échantillons préparés à 24 et 40 watts. Sur la Figure (4.5.) on a représenté $\Phi(\lambda) = f(1/T)$ pour un échantillon préparé à basse puissance (5 W) ainsi que son intensité en fonction de 1/T après recuit à 320° C. De l'ensemble de ces figures, $\Phi(\lambda) = f(1/T)$ peut être divisée en trois régions qui présentent les aspects suivants :

i) A basse température (5 à 50 ° K), l'intensité intégrée de luminescence augmente d'un facteur 1.1 à 1.3 (à une fréquence nulle) dans tous les échantillons étudiés, en accord avec les résultats publiés sur a-SiH.

ii) Entre 50 et 90° K, l'intensité de luminescence diminue jusqu'à une valeur minimum située à 70° K environ, puis elle augmente légèrement avant de diminuer encore à $T \geq 80°$ K. Cette "anomalie" ou "zone de diminution thermique" a été observée dans tous les échantillons. Elle est, cependant, plus prononcée dans les échantillons préparés à basse puissance. A notre connaissance, un tel comportement n'a jamais été observé dans a-Si. Nous proposons plus loin un modèle afin d'expliquer cet effet (§ 4.4.11.).

iii) A haute température ($T > 90°$ K), l'intensité de luminescence diminue rapidement. Cette diminution peut être représentée par deux énergies d'activation. Le même comportement a été observé dans a-SiH.

4.4.4.b.) LA LUMINESCENCE A BASSE TEMPERATURE ($T < 50°$ K).

L'aspect important caractérisant la luminescence dans nos échantillons a-SiHCl à basse température est le léger accroissement de l'intensité intégrée de luminescence quand la température augmente de 5 à 50 ° K, Fig. (4.4.) et Fig. (4.5.). Cet aspect a été observé par Street (1978), Paesler et William Paul (1980). Par contre, Engemann et Fischer (1974 a, b.) ont observé, eux, une saturation du signal dans cette région. Paesler et William Paul (1980) ont attribué le comportement de PL dans cette région au saut de l'électron et de son partenaire géminé, l'un vers l'autre, pour se recombiner radiativement et ils ont proposé que ce processus soit activé thermiquement. Dans ce cas, le déplacement vers un

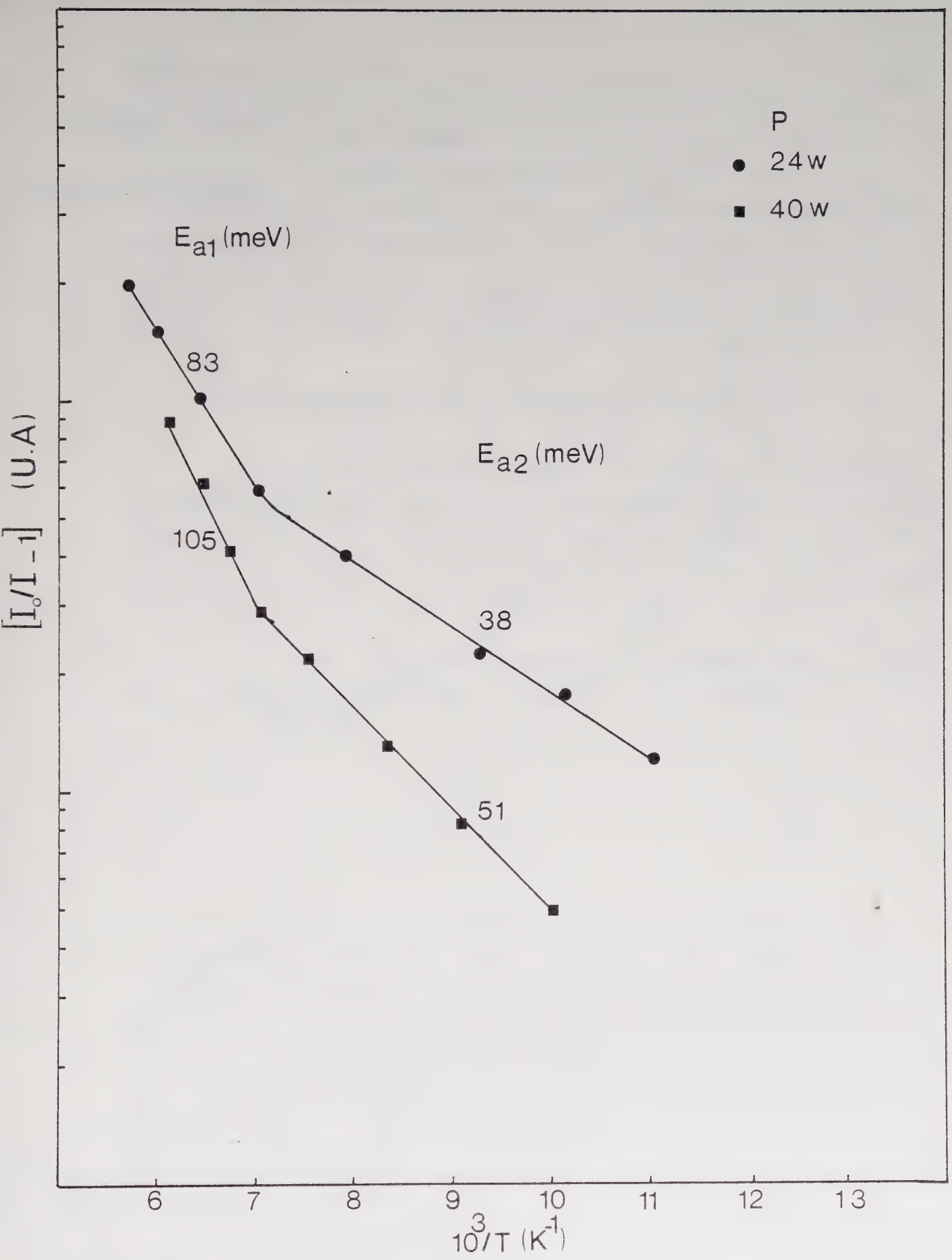

P
24w
40w
E_{a1} (meV)
83
105
E_{a2} (meV)
38
51
$[I_o/I_{-1}]$ (U.A)
6
7
8
9
10
11
12
13
$10^3/T$ (K^{-1})

Fig. (4.6)

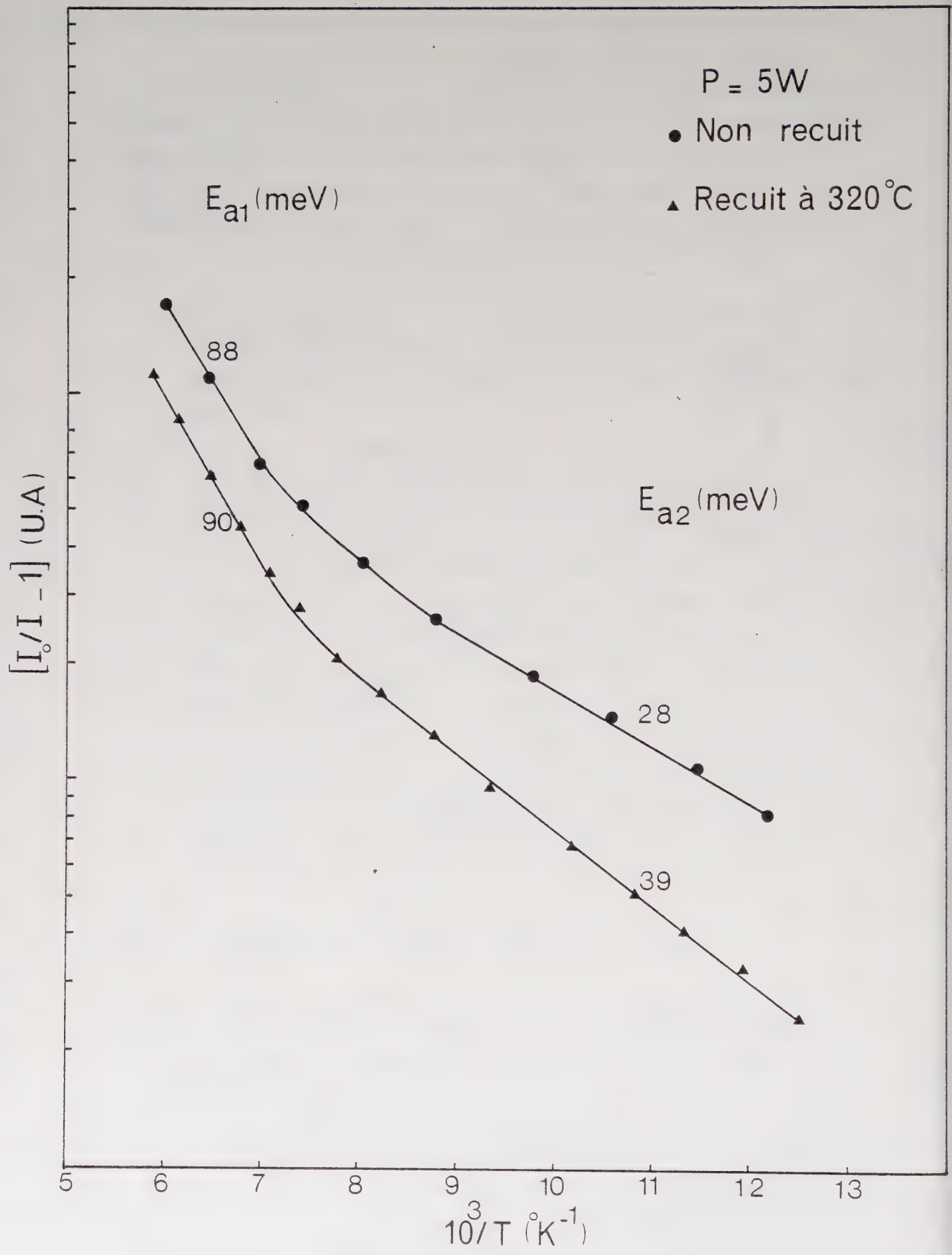

P = 5W
Non recuit
Recuit à 320°C
E_{a1} (meV)
E_{a2} (meV)
88
90
28
39
$[I_o/I - 1]$ (U.A)
5
6
7
8
9
10
11
12
13
$10^3/T$ ($^\circ K^{-1}$)

Fig. (4.7)

partenaire géminé doit être considérablement plus probable que le passage par effet tunnel vers un centre de défaut. Un argument similaire, mais plus détaillé en terme de diffusion, a aussi été avancé par Tsang et Street (1979). En analysant les expériences de durée de vie en fonction de la température, ces auteurs ont mis en évidence un processus de diffusion des porteurs à basse température. A très basse température ($T \leqslant 20$ K) les électrons et les trous sont immobiles après thermalisation. Entre 20 et 50° K, les paires ont une tendance croissante à se rapprocher l'une de l'autre, ce qui augmente la probabilité de recombinaison radiative.

4.4.4.c.) LA LUMINESCENCE A HAUTE TEMPERATURE ($T > 100°$ K)

Nous donnons ici un aperçu général du comportement de la bande de luminescence à haute température ainsi que les résultats obtenus par d'autres laboratoires. Le mécanisme de luminescence dépend essentiellement du modèle adopté. Nous proposons plus loin (§ 4.4.10.) une interprétation de la diminution du rendement de luminescence dans cette région ($T > 100°$ K).

Au dessus de 100° K le rendement de luminescence diminue rapidement. L'intensité de luminescence en fonction de la température I(T) s'écrit :

$$I(T) = I_o \frac{P_r(T)}{P_r(T) + P_{nr}(T)} \qquad (4.6.)$$

où P_r et P_{nr} sont les probabilités de recombinaison radiative et non radiative respectivement. De l'équation (4.6.), on peut obtenir (P_{nr}/P_r) en fonction de la température en traçant $[\, I_o/I(T) - 1 \,] = f(1/T)$. Pour voir si la quantité (P_{nr}/P_r) est activée thermiquement dans nos échantillons, nous avons porté cette quantité en fonction de la température pour deux séries d'échantillons. La première série est préparée à haute puissance, Fig. (4.6.) et la deuxième série à basse puissance (5 W), Fig. (4.7.). On distingue sur ces deux figures deux régions activées. Les gammes et les énergies d'activation (E_a) de ces régions dans nos

échantillons sont les suivantes :

Région A : $140 > T > 100°$ K $\qquad 20 < E_{a2} < 50$ meV

Région B : $\qquad T > 140°$ K $\qquad 80 < E_{a1} < 130$ meV

Le même comportement a été observé dans a-SiH. Les gammes de températures, ainsi que les énergies d'activation varient, cependant d'un groupe à l'autre, Tsang et Street (1979), Paesler et William Paul (1980), Austin et al (1979), Engemann et Fischer (1974 a, b,). Ces énergies d'activation sont interprétées généralement en terme de dissociation de paires électron-trou ou leur capture sur un centre de défauts. Les détails du mécanisme de dissociation seront discutées dans le § 4.4.10..

4.4.5. RECOMBINAISON NON RADIATIVE.

L'exodiffusion de l'hydrogène ou la migration du chlore à la suite de recuitsdonne naissance à des liaisons coupées et, par conséquent à une diminution de l'intensité intégrée de luminescence, Fig. (4.4.).et (4.5.). Dans le a-SiH, Street (1980) a mis en évidence un centre non radiatif à 0.4 eV en dessous de la bande de conduction. Ce centre a été identifié à la densité locale de défauts (E_x) obtenue par Spear et al (1976) à partir de mesures d'effet de champ, (voir § 2.2.5.). Un centre de défauts (liaisons coupées) à 0.6 eV de la bande de conduction a été aussi mis en évidence par Morigaki et al (1981) par des expériences de "Résonance magnétique avec détection optique" (RMDO). Nous pensons qu'il s'agit

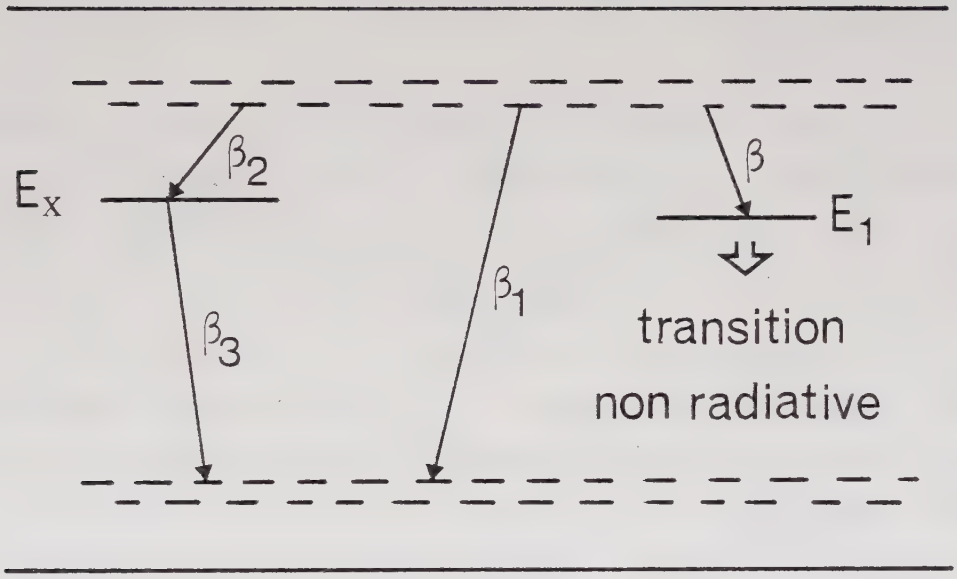


Fig. (4.8)

du même centre dans les deux cas. La différence de profondeur de ce centre, rapportée par ces auteurs, est due probablement à la différence de la valeur du gap d'énergie.

Sur la Figure (4.8.) est illustré le chemin de recombinaison radiative (β_1) et non radiative (β_2) d'après Street (1980). Dans ce modèle, les électrons passent par effet tunnel à partir des états de queue de bande à un centre de défaut (transition β_2) et il se recombine ensuite radiativement avec les états de la queue de bande de valence (transition β_3).

Les résultats que nous avons obtenus jusqu'ici suggèrent que nos échantillons a-SiHCl contiennent une densité de défauts située à 0.6 eV (E_1) en dessous de la bande de conduction dans les échantillons préparés à basse puissance.Si les centres E_1 et E_x avaient la même origine, le passage par effet tunnel à partir des états de queue de bande vers ces centres devrait augmenter et la transition (β_3) devrait s'accroître au profit de la transition principale (β_1). Or, nous n'avons observé, en aucun cas, une bande à 0.9 eV correspondant à la transition β_3, même pour les échantillons recuits où on s'attend à ce que la densité locale de défauts à E_1 soit importante. Cette observation peut être expliquée en supposant que les centres E_1 et E_x ont des origines différentes et que la contribution essentielle du centre E_1 est l'introduction d'un chemin de recombinaison non radiative, par exemple, multiphononique.

La diminution du rendement de luminescence dans a-SiH s'explique généralement par la création de liaisons pendantes qui favorisent les chemins non radiatifs par suite de l' exodiffusion de l'hydrogène.

Dans a-SiHCl, sous l'effet du recuit, l'hydrogène exodiffuse tandis que les atomes de chlore sont redistribués dans le matériau (chap. 1). Cette redistribution se fait sur les places occupées autrefois par l'hydrogène et favorise ainsi la création de nouvelles configurations plus riches en chlore telles que $SiCl_2$, $SiCl_3$, auxquelles peuvent être éventuellement associés des états électroniques dans la bande interdite. Néanmoins, un grand nombre de liaisons restent coupées entraînant la création d'un type particulier de défauts.

La diminution du rendement de luminescence, après recuit, serait

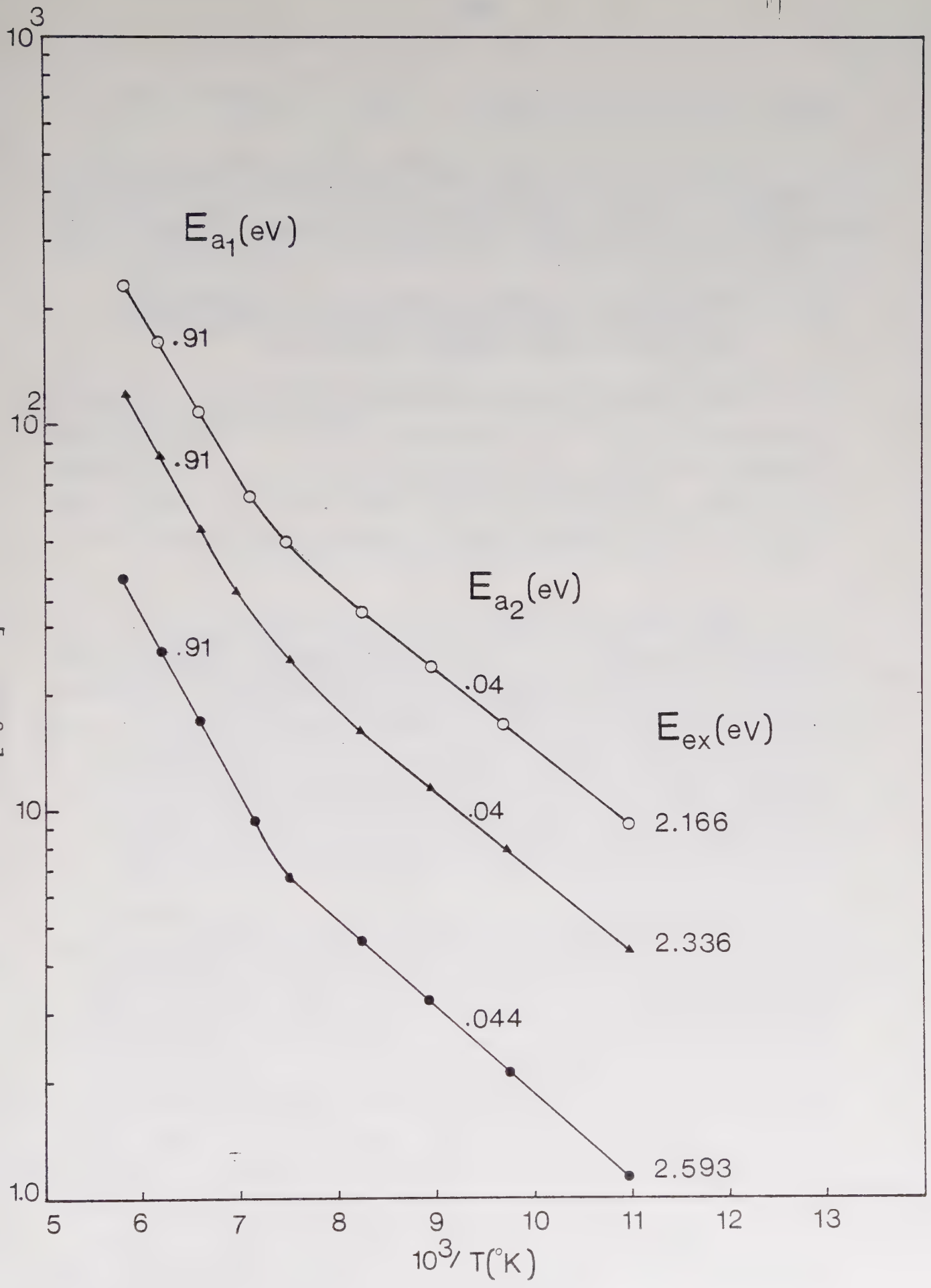

10^3
10^2
10
1.0
E_{a_1}(eV)
.91
.91
E_{a_2}(eV)
.04
.04
.91
.044
E_{ex}(eV)
2.166
2.336
2.593
5
6
7
8
9
10
11
12
13
10^3/ T(°K)

Fig. [4.9]

donc le résultat de ces processus.

Dans cette analyse nous avons négligé le rôle du chlore non lié qui pourrait remplacer l'hydrogène exodiffusé. Dans ce cas, le rendement de luminescence est déterminé par un compromis de ces différents processus.

4.4.6.) INFLUENCE DE L'ENERGIE D'EXCITATION SUR LA DIMINUTION DE LUMINESCENCE A HAUTE TEMPERATURE ($T > 100°$ K).

Pour examiner le processus de thermalisation, nous avons étudié la quantité $[I_o/I(T) - 1]$ en fonction de $(1/T)$ pour trois énergies d'excitations différentes, 2.166, 2.336, 2.593 eV, Fig. (4. 9.). On remarque que l'énergie d'activation E_{a1} reste la même, tandis que l'énergie d'activation E_{a2} devient légèrement plus faible quand l'énergie d'excitation augmente.

Pour comprendre ce phénomène, nous allons décrire d'abord le processus de thermalisation. Après la photoexcitation, les électrons et les trous sont excités au dessus du seuil de mobilité et ils se thermalisent ensuite pour se recombiner. La durée de thermalisation dans les états étendus dépend de l'énergie d'excitation et elle est de l'ordre de 10^{-12} sec. pour $E_{exc} - E_g = 0.6$ eV. Une fois que les porteurs entrent dans la région des états localisés, la thermalisation se poursuit par diffusion et par effet tunnel. Le processus ralentit alors considérablement.

L'excitation à des énergies différentes de photons implique une durée de thermalisation d'autant plus grande que l'énergie d'excitation E_{ex} est grande. Dans notre cas, l'observation de la même valeur d'énergie d'activation E_{a1} quel que soit E_{ex} implique que cette région correspond à un processus qui se produit après la thermalisation des porteurs, puisque des porteurs se thermalisant différemment ont la même énergie d'activation. D'autre part, l'énergie d'activation E_{a2} reste inchangée jusqu'à ce que E_{ex} atteigne 2.6 eV environ dans notre cas, où une légère augmentation de E_{a2} est observée. Il est plausible de penser que, lorsque E_{ex} augmente, il existe une probabilité finie dans cette gamme de température pour qu'une partie des paires électron-trou soit séparée. Ceci provient du fait que, lorsque l'énergie d'excitation augmente, les porteurs mettent plus de temps pour se thermaliser et, par conséquent, ils disposeront de

plus de temps pour se séparer.

Paesler et William Paul (1980), en étudiant l'effet de l'excitation sur l'énergie d'activation, ont obtenu des résultats analogues. Les conclusions données ici sont bien en accord avec le modèle de recombinaison géminée. Nous allons montrer plus loin (§ 4.4.10.), dans le cas d'un modèle de fluctuation de queue de bande, que les énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} sont dues respectivement à :

- la diffusion activée des paires électron-trou et leur capture sur un centre de défauts.

- la dissociation de paires électron-trou.

4.4.7.) CHOIX DU MODELE DE LUMINESCENCE DANS a-SiHCl.

Plusieurs modèles ont été avancés pour interpréter la bande de luminescence dans a-SiH. Un résumé des principaux résultats obtenus par les différents groupes travaillant sur la luminescence de a-SiH a été donné dans le § (4.3. 2.). Parmi tous les mécanismes proposés pour décrire le décalage énergétique entre la bande de luminescence et la bande d'excitation dans a-SiH, deux modèles se distinguent. Ce sont les modèles de paires donneur-accepteur et de Stokes shift proposés par Morgiki et al. (1978) et par Street (1978) respectivement. Néanmoins, ces modèles ont rencontré certaines difficultés ces dernières années.

Nous discuterons d'abord les principes sur lesquels reposent ces modèles ainsi que les principaux arguments développés contre ces modèles. Nous proposerons ensuite un modèle général de luminescence pour expliquer nos résultats expérimentaux.

4.4.7.a.) MODELE DE PAIRES DONNEUR-ACCEPTEUR.

Un modèle de luminescence doit être capable d'expliquer l'ensemble des résultats expérimentaux et, en particulier, la différence entre l'absorption (1.8 eV) et l'émission (1.3 eV environ) généralement observée dans a-SiH. Morigaki et al (1978) ont interprété le mécanisme de luminescence dans a-SiH en terme de transition de paires donneur-

accepteur et la largeur de la bande d'émission à la distribution de la distance entre les donneurs et les accepteurs. Le même modèle a été adopté par le groupe de Shefield, (voir § 4.3.2.). A première vue, la transition de paires donneur-accepteur (DA) est un mécanisme possible dans a-SiH, mais ce mécanisme implique une augmentation des centres radiatifs quand la concentration de (D) ou de (A) augmente. Ceci est contraire au fait que les défauts jouent le rôle de centres non radiatifs, Street et al. (1978). D'autre part, si un dopage non intentionnel se produit, la reproductibilité des résultats dans les différents échantillons ainsi que la variation correlée et systématique de leurs propriétés avec les paramètres de dépôt est difficile à expliquer en terme du modèle (DA), Tsang et Street (1979).

4.4.7.b.) MODELE DE STOKES SHIFT.

Pour expliquer la différence entre l'absorption et l'émission, Street (1978) a proposé un modèle basé sur l'interaction électron-phonon donnant un Stokes shift de 0.4 à 0.5 eV. L'argument principal de ce modèle est basé sur l'équation du bilan détaillé de la durée de vie radiative τ_R. Cette équation s'écrit :

$$\tau_R^{-1} = (8\ \pi n^2 / \lambda^2)(g_1/g_2)N^{-1} \int \alpha_L d\nu \qquad (4.7.)$$

où n est l'indice de réfraction, λ la longueur d'onde, g_1 et g_2 la dégénérescence de l'état fondamental et de l'état excité, N la densité d'états, ν la fréquence et α_L est la contribution au coefficient d'absorption de tous les processus d'excitation de luminescence. La durée de vie de luminescence (τ_R) est de 2×10^{-8} sec. et en supposant que $g_1 = g_2$ on a :

$$\alpha_L dE = 1.1 \times 10^{17}\ N\ cm^{-1}\ eV \qquad (4.8.)$$

Street a calculé N à partir de la saturation de luminescence à forte excitation. La saturation est obtenue pour $G = 3 \times 10^{26}$ photon $cm^{-3}\ s^{-1}$. La densité d'états correspondante est donnée par :

$$N = G\ \tau_R \qquad (4.9.)$$

d'où $N \simeq 6 \times 10^{18}$ cm^{-3}, en accord relatif avec la densité d'états dans la queue de bande.

Paesler et William Paul (1980) ont discuté la signification de τ_R dans l'équation (4.7.). Dans l'équation du bilan détaillé τ_R est le temps de déclin d'un système électronique à deux niveaux : l'état excité et l'état fondamental, tandis que G dans l'équation (4.9.) implique un τ_R déterminé par le déclin d'un porteur excité loin dans la bande, thermalisé au bord de bande, relaxé à un état final et finalement se recombinant avec son partenaire géminé. La valeur de τ_R déterminée ultérieurement est beaucoup plus grande que celle utilisée par Street (1978). Elle est de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-4} sec.. En injectant cette valeur dans (4.9.), Paesler et William Paul (1980) ont obtenu $N = 3 \times 10^{22}$ cm^{-3} pour la densité d'états dans la queue de bande qui est considérablement élevée sachant que la densité atomique est de l'ordre de 5×10^{22} cm^{-3}.

Un autre argument avancé en faveur du modèle Stokes-shift est le fait que la même énergie d'activation de diminution de la bande de luminescence est observée à toutes les longueurs d'onde de PL, (voir par exemple Paesler et William Paul, 1980). Nous avons étudié ce point d'une façon détaillée et nos expériences montrent que la situation dans nos échantillons a-SiHCl est différente. A notre connaissance, aucune étude sérieuse de la variation de différentes parties de la bande de luminescence en fonction de la température dans a-SiH n'a été rapportée dans la littérature. Les variations de E_{max} et ΔE en fonction de la température dans nos échantillons sont identiques à celles dans a-SiH obtenues par Tsang et Street (1979), Austin et al. (1979) et autres, dans a-SiH. C'est une raison de penser que le mécanisme général de luminescence dans a-SiH est le même. Ce point sera discuté plus loin.

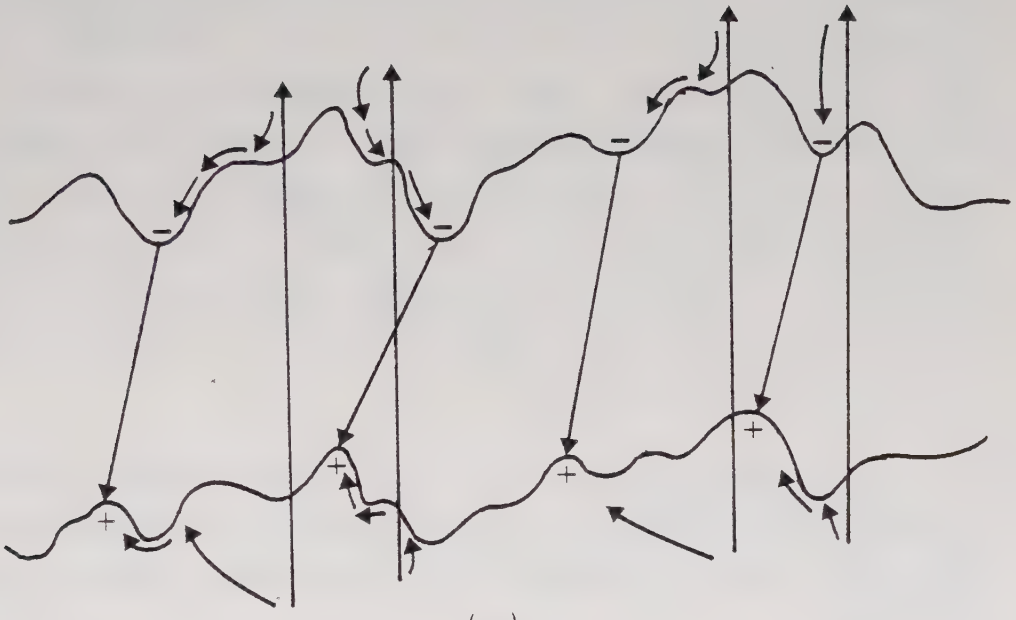
L'argument principal contre le modèle de Stokes shift dans a-SiH a été avancé par Dunstan et Boulitrop (1981). Cet argument repose sur la comparaison des spectres d'absorption et d'excitation de luminescence dans les mêmes gammes d'énergie. Le spectre d'excitation montre une queue exponentielle s'étendant de 1.75 à 1.4 eV, Street (1978) ; c'est à dire depuis des énergies près de celles de la bande interdite jusqu'à une énergie beaucoup plus près du maximum de la bande d'émission que l'énergie de Stokes shift supposée. Dunstan et Boulitrop (1981) ont obtenu la même

pente pour les queues exponentielles de l'excitation et de l'absorption entre des énergies proches de l'émission jusqu'au gap, ce qui réduit fortement la possibilité de Stokes shift. Pour expliquer nos résultats de luminescence, nous allons nous appuyer sur les modèles de fluctuation de queue de bande, modèle suggéré par plusieurs auteurs, Brodsky (1980), Dunstan et Boulitrop (1981).

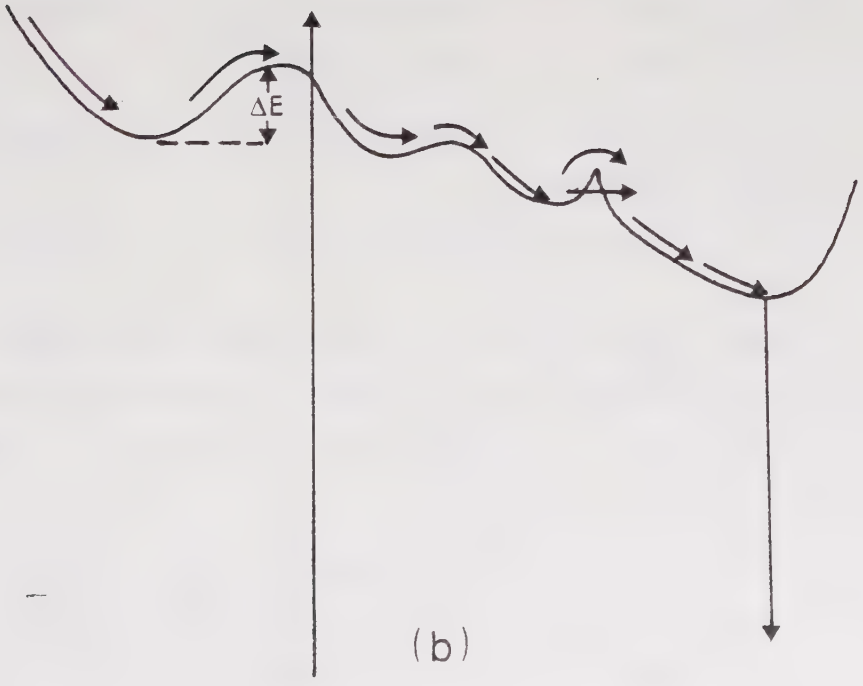
4.4.7.c.) CONCEPT ET FLUCTUATIONS DE QUEUE DE BANDE.

Dans un semiconducteur cristallin, un donneur ionisé, par exemple, exerce une force attractive sur les électrons de la bande de conduction et répulsive sur la bande de valence. Puisque les impuretés sont distribuées d'une façon aléatoire, l'interaction locale va dépendre de la concentration locale en impuretés. Les états profonds des impuretés vont suivre le potentiel de la bande à laquelle ils sont associés. Alors, à forte concentration, les états d'impuretés vont former une bande avec une queue s'étendant dans la bande interdite. Dans un semiconducteur amorphe, le même phénomène pourrait être créé par le désordre conduisant ainsi à la situation de la Figure (4.10.a.). Brodsky (1980) a suggéré que les fluctuations d'énergie de la bande interdite dues au désordre pouvait expliquer la queue d'absorption dans a-SiH. La même notion de fluctuation de bande interdite a été utilisée par Dunstan et Boulitrop (1981) pour interpréter la bande de luminescence dans a-SiH. Les extrêmes d'énergie sont séparées par des barrières de potentiel ΔE, Fig. (4.10.b.). Un porteur se thermalisant dans l'extremum (a), Fig. (4.10.a.) et ayant une énergie cinétique supérieure à ΔE, pourrait franchir la barrière vers l'extremum (b) où son énergie est plus basse. Si la largeur de la barrière de potentiel entre deux extrêmités est faible, le porteur a une probabilité finie de traverser la barrière par effet tunnel.

Dunstan et Boulitrop (1981) proposent, d'autre part, une fluctuation du gap d'énergie. Si, comme il est probable, le potentiel chimique fluctue avec la même longueur de cohérence, les minima de la bande de conduction ne coïncident pas toujours dans l'espace avec les maxima de la bande de valence. La recombinaison se fait par effet tunnel avec une probabilité de transition qui dépend de la séparation de l'électron et du trou.



(a)



(b)

Fig. (4.10)

4.4.8. DEPLACEMENT DU MAXIMUM DU SPECTRE DE LUMINESCENCE (E_{max}) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Nous avons mesuré le déplacement du maximum du spectre de luminescence "E_{max}" en fonction de la température pour des échantillons préparés à haute puissance (P = 24, 40 W); Fig. (4.11.), et à basse puissance (P = 5 W), Fig. (4.12.). Dans tous les échantillons mesurés, E_{max} se déplace vers les basses énergies quand la température augmente. Le coefficient δ ($=dE_{max}/dT$) dans nos échantillons se situe entre 4 et 7 x 10^{-4} eV/K°. La valeur élevée a été obtenue pour un échantillon préparé à basse puissance. Il ne semble pas, cependant, que cette valeur élevée soit due à la puissance de plasma puisque les échantillons recuits possèdent une valeur de δ plus faible.

Les valeurs du coefficient δ dans nos échantillons a-SiH sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans a-SiH. Nous comparons ici le coefficient (δ) obtenu par plusieurs auteurs avec nos résultats expérimentaux :

$\delta = dE_{max}/dT$	Méthode de préparation	Auteur
1.5 x 10^{-3} eV/K°	Décharge lum.	Austin et al. (1979)
2 x 10^{-3} eV/K°	Décharge lum.	Tsang et Street (1979)
2 à 5 x 10^{-4} eV/K° (suivant la pression)	Evaporation	Paesler et William Paul (1980)
4 à 7 x 10^{-4} eV/K°	Décharge lum.	"Nos résultats"

D'après ces résultats il s'avère que le coefficient δ dans nos échantillons est proche de celui obtenu à haute pression par Paesler et William Paul et deux à trois fois plus faible que les valeurs de obtenues par Austin et al. (1979) et Tsang et Street (1979).

Avant de discuter les mécanismes possibles de déplacement de E_{max} vers les basses énergies, regardons d'abord les caractéristiques principales de ce déplacement. D'après les Figures (4.11.) et (4.12.), on observe que :

i) E_{max} varie légèrement à basse température (T < 40 à 50° K) et aussi à

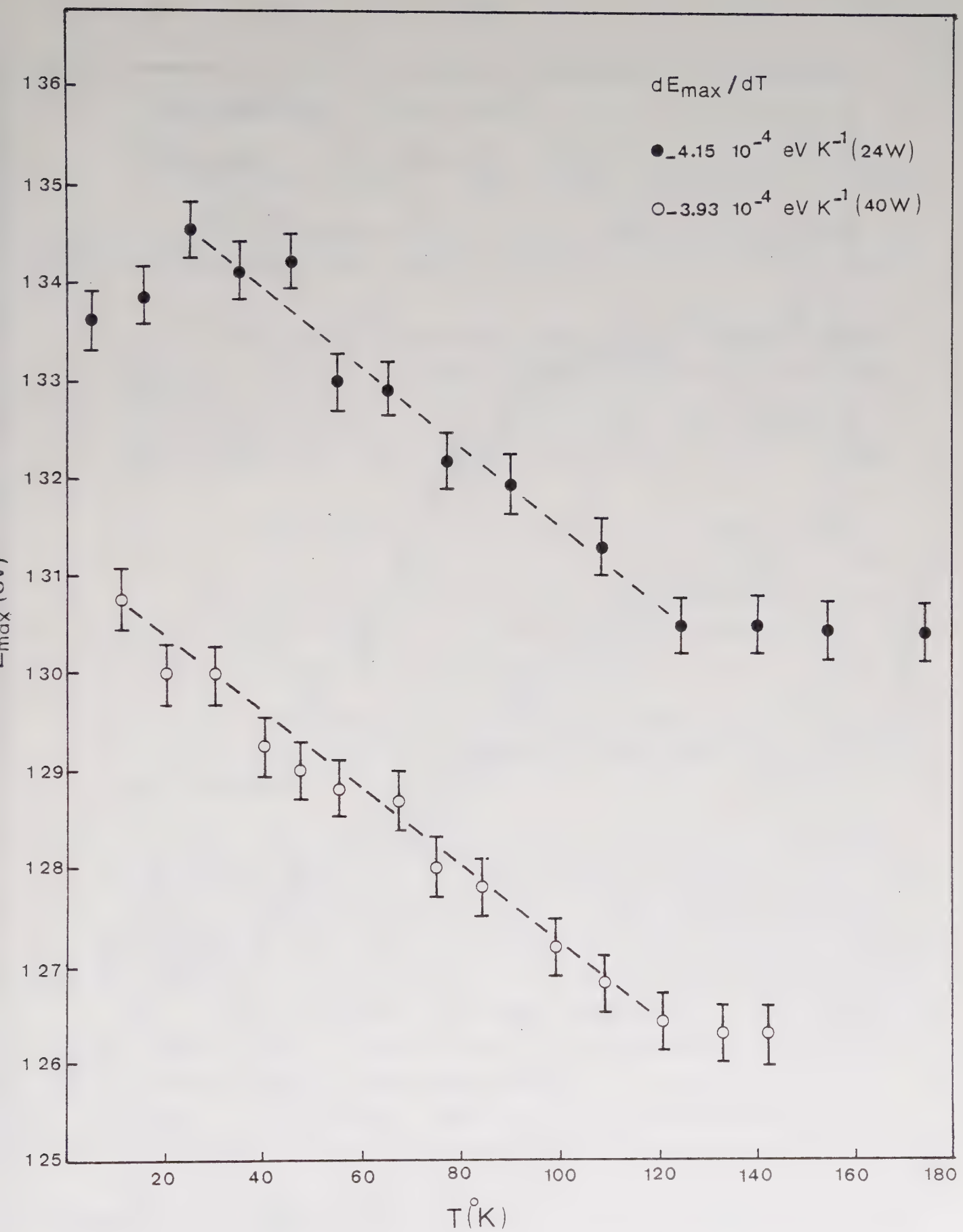

dEmax / dT
●_4.15 10-4 eV K-1 (24W)
○_3.93 10-4 eV K-1 (40W)
136
135
134
133
132
131
130
129
128
127
126
125
20
40
60
80
100
120
140
160
180
T(°K)

Fig. [4.11]

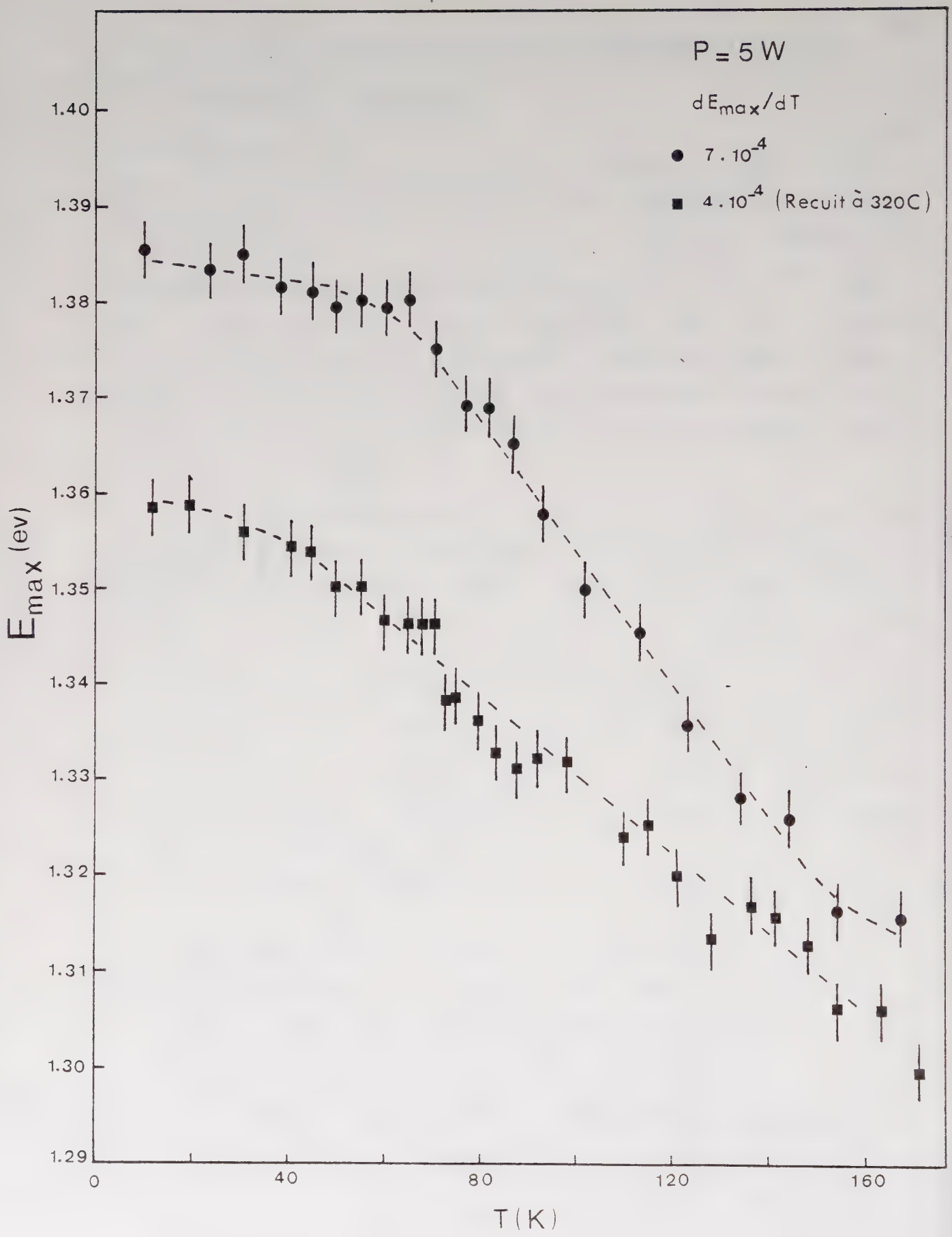

P = 5 W
dEmax/dT
● 7 . 10-4
■ 4 . 10-4 (Recuit à 320C)
1.40
1.39
1.38
1.37
1.36
1.35
1.34
1.33
1.32
1.31
1.30
1.29
Emax (ev)
0
40
80
120
160
T(K)

Fig.[4.12]

haute température ($T > 130$ à $150°$ K).

ii) Le déplacement essentiel de E_{max} s'effectue entre 50 et 140° K environ.

iii) Un déplacement plus faible de E_{max} est observé dans les échantillons après recuit, Fig. (4.12.).

Un mécanisme possible de déplacement de E_{max} vers les basses énergies est la diminution de l'énergie E_g de la bande interdite quand la température augmente. Le taux de variation de E_g en fonction de la température, entre 50 et 140° K, dans nos échantillons a été déterminé par des mesures d'absorption optique ; il est de l'ordre de :

$$\delta_g = dE_g/dT = 2.5 \pm 0.5 \text{ eV/ K} \qquad \text{Kalem (1981)}$$

Cette valeur du coefficient δ_g est plus faible que celui du déplacement du maximum du spectre de luminescence (δ) dans nos couches et il ne peut expliquer qu'une partie de ce déplacement.

Nous allons voir dans la suite comment le modèle proposé plus haut au § (4.4.7.c.) peut expliquer le mécanisme du déplacement de E_{max} en fonction de la température.

Pour expliquer le déplacement de E_{max} vers les basses énergies, nous introduisons la notion de diffusion. A basse température, ($T < 50°$ K), la diffusion des porteurs est faible et la thermalisation se fait essentiellement vers les extrema les plus proches. Quand la température augmente la diffusion des porteurs devient de plus en plus importante. Les porteurs, ayant une énergie cinétique plus élevée, peuvent franchir les barrières de potentiel pour se thermaliser dans des extrema situés encore à plus basses énergies quand la température augmente, Fig. (4.10.). Ce processus conduit à un déplacement du maximum du spectre de luminescence.
Nous savons d'autre part que la mobilité des trous est plus faible que celle des électrons et, par conséquent, quand la température augmente, la diffusion de l'électron et du trou formant une paire géminée devient de plus en plus non correlée conduisant ainsi à leur séparation. Ce processus ralentit considérablement le déplacement de E_{max} puisque les porteurs libres "non géminés" vont être capturés par un centre défaut avant thermalisation

complète. Ceci se traduit par une valeur de δ plus faible à haute température en accord avec l'expérience, Fig. (4.11.) et Fig. (4.12.).

L'effet de recuit sur le déplacement de E_{max} vers les basses énergies peut être aussi expliqué en terme de ce modèle. En réalité, la densité de défauts dans un échantillon après recuit devient plus grande. Les barrières de potentiel présentées par les fluctuations de queue de bande deviennent alors plus importantes. Un porteur, pendant sa diffusion, va rencontrer des barrières de potentiel plus élevées et, par conséquent, il sera freiné d'une façon plus importante. Ceci expliquerait le plus faible déplacement du maximum du spectre de luminescence quand les échantillons sont recuits.

4.4.9. VARIATION DE LA LARGEUR A MI-HAUTEUR DU SPECTRE DE LUMINESCENCE (ΔE) EN FONCTION DE LA TEMPERATURE.

Nous avons étudié la largeur à mi-hauteur du spectre de luminescence dans des échantillons préparés à basse et haute puissance. Quelle que soit la puissance, la variation de ΔE en fonction de la température présente le même aspect à savoir une diminution entre 50 et 140° K suivie par une légère augmentation à $T > 140°$ K, Fig. (4.13.).

Avant de discuter l'origine de la variation de la largeur du spectre de luminescence en fonction de la température, regardons d'abord comment varie l'intensité du spectre de luminescence dans ces différentes parties quand la température augmente. Une méthode acceptable pour faire une telle étude consiste à comparer les énergies d'activation à plusieurs longueurs d'onde du spectre. Cette méthode présente, néanmoins, l'inconvénient d'une marge d'erreur assez importante sur les énergies d'activation, ce qui rend la comparaison difficile et aléatoire. Une autre méthode consiste à normaliser les spectres de luminescence obtenus à différentes températures et de comparer l'évolution de ces spectres, dans leurs différentes parties, en fonction de la température. Nous montrons sur la Figure (4.14.) le résultat de cette approche, où on observe une diminution plus rapide de la partie du spectre située à haute énergie par rapport à celle située à basse énergie.

Le comportement de ΔE en fonction de la température peut être

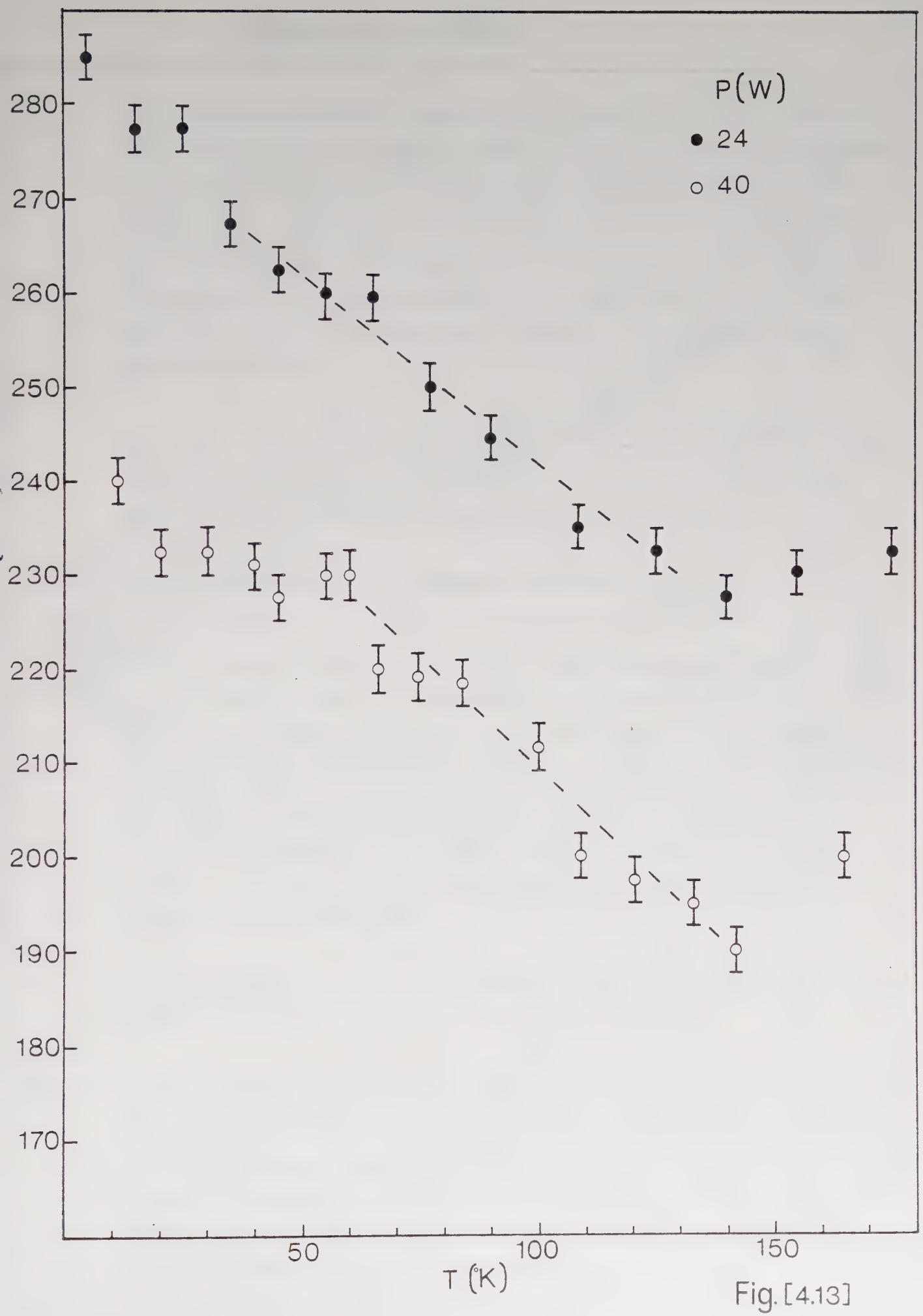

P(W)
24
40
280
270
260
250
240
230
220
210
200
190
180
170
50
100
150
T (°K)

Fig. [4.13]

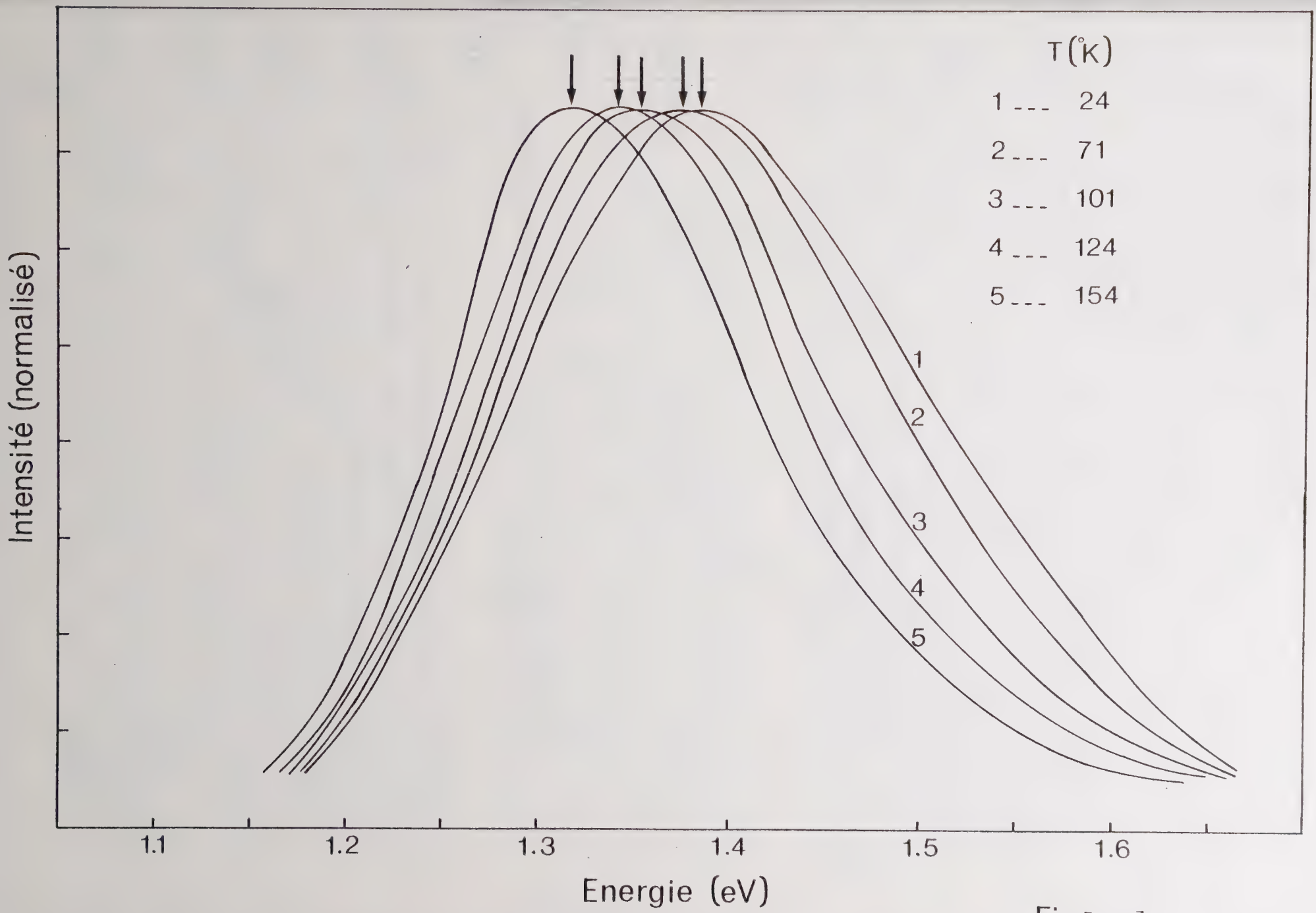

T(°K)
1 --- 24
2 --- 71
3 --- 101
4 --- 124
5 --- 154
1
2
3
4
5
Intensité (normalisé)
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
Energie (eV)

Fig.[4.14]

expliqué en terme du modèle développé plus haut. § (4.4.7.c.). Les porteurs confinés dans les extrema situés en haut des queues de bande peuvent diffuser vers les états situés à plus basse énergie, la diffusion étant d'autant plus importante que la température augmente. Le processus de diffusion entraîne une augmentation de la population des paires thermalisées vers les basses énergies au détriment des paires qui étaient situées dans les extrema d'énergie les plus hauts de la queue de bande. Ce processus conduit donc à un rétrécissement de la bande de luminescence lorsque la température augmente.

D'après ce modèle le déplacement du spectre de luminescence vers les basses énergies et la diminution de la largeur à mi-hauteur ont alors la même origine ; ils sont une conséquence directe de la diffusion des porteurs dans les différentes parties de la queue de bande.

4.4.10. INTERPRETATION DES ENERGIES D'ACTIVATION E_{a1} ET E_{a2}.

Sur les Figures (4.6.) et (4.7.)nous avons montré la variation de $(I_o/I - 1)$ en fonction de la température. On observe sur ces Figures deux énergies d'activation E_{a1} et E_{a2}, correspondant respectivement aux régions ($T > 140°$ K) et ($140 > T > 100°$ K). L'étude de la variation de ces énergies d'activation, en fonction de la longueur d'onde de la lumière excitatrice, montre que E_{a2} et E_{a1} correspondent respectivement à des processus qui se produisent pendant et après la thermalisation, voir § (4.4. 6.), en bon accord avec les résultats obtenus dans a-SiH, Paesler et William Paul (1980).

En terme du modèle de fluctuations de queue de bande, nous interprétons ces énergies d'activation de la façon suivante :

- A des températures relativement basses, ($140° K > T > 100° K$), les porteurs diffusent vers les extrema de plus en plus bas quand la température augmente. Dans ce processus de diffusion, si les porteurs diffusent à des distances inférieures à une distance critique (R_c) d'un centre de défaut, la paire, au lieu de se recombiner radiativement, voit son électron passer non radiativement par effet tunnel sur un défaut. Cette distance critique a été calculée par Street (1981). Elle est de l'ordre

de 100 Å dans a-SiH. L'énergie d'activation E_{a2} serait donc due à la diffusion activée des paires électron-trou et à leur capture sur des centres de défauts.

- A des températures plus élevées ($T > 140°$ K), les paires électron-trou peuvent diffuser encore plus loin. L'électron, ayant une mobilité plus grande que le trou, va diffuser sur une distance plus importante que son partenaire géminé. Ce processus va contribuer à la dissociation des paires électron-trou. L'autre contribution à cette dissociation peut avoir une origine purement thermique. L'énergie d'activation E_{a1} serait donc due à la dissociation des paires électron-trou.

4.4.11.) MECANISME DE LUMINESCENCE DANS a-SiHCl à $80 > T > 60°$ K.

Nous proposons ici un mécanisme de luminescence dans la gamme de température, entre 60 et 80° K environ, qui rend compte de "l'anomalie" observée dans cette région, Fig. (4.4.) et Fig. (4.5.).
Cette anomalie se traduit par une diminution de l'intensité de luminescence pour arriver à une valeur minimum à $T \simeq 72°$ K suivie par une augmentation vers un plateau situé à 80° K. D'après ces deux figures on constate que cette anomalie existe dans toutes les couches mesurées quelle que soit la puissance de plasma à laquelle les couches sont élaborées. On constate aussi que dans les échantillons préparés à basse puissance cet effet est plus prononcé. De plus, quand la couche est recuite, cet effet se traduit par une diminution encore plus importante de l'intensité de luminescence dans cette région.

De l'ensemble de ces observations nous attribuons cette anomalie à l'existence d'une densité locale d'états dans la bande interdite.

Ce phénomène se produit à 70° K environ. En réalité, c'est à cette température que la diffusion de paires électron-trou commence à devenir importante.

Lorsque la température augmente les paires électron-trou vont thermaliser sous l'effet de la diffusion de plus en plus loin dans la bande interdite.

Un processus possible que l'on peut imaginer est la capture d'un des porteurs d'une paire électron-trou par un centre piège puis la réémission thermique de ce porteur. Pendant le piégeage, l'autre porteur se recombine avec le porteur piégé par un mécanisme non radiatif.

Si les paires électron-trou peuvent être réformées après l'émission thermique du porteur piégé, une augmentation de l'intensité de luminescence doit être observée. Nous discutons ici les conditions pour que la paire électron-trou soit reformée après l'émission de trou. On s'attend à ce que la paire se reforme :

i) Si la durée de capture est suffisamment faible pour que l'électron ne s'éloigne pas à une distance critique où il ne peut plus être affecté par l'attraction coulombienne du trou ($r_o < r_c$). A la température où l'augmentation de l'intensité lumineuse se produit, la diffusion de l'électron est de l'ordre de la distance séparant l'électron et le trou formant une paire, Street et al. (1979). Nous avons calculé cette distance à partir de l'équation (3.91.). Elle est de l'ordre de 20 Å [55 Å, Street (1980)], qui est bien inférieure à la distance critique r_c ($\simeq$ 200 Å à 75° K). La durée de capture du trou doit être alors inférieure au temps nécessaire pour que l'électron parcoure la distance $r_c - r_o \simeq 150$ Å.

ii) Si pendant la durée de capture de trou, l'électron n'est pas capturé à son tour par un centre ou défaut. Cette situation dépend essentiellement de la densité de défauts dans le matériau.

iii) Si, quel que soit le sort de l'électron de la paire, le trou, après être réémis, peut rencontrer un électron libre pour former une paire. Dans un matériau contenant 10^{17} spins/cm^3, le nombre de porteurs libres à 75° K environ est extrêmement faible en raison notamment de la faible dissociation des paires à cette température.

Nous concluons donc que la probabilité pour que le trou réémis rencontre un électron libre pour former une paire électron-trou est faible.

De cette analyse nous retiendrons donc la possibilité que le trou, après être réémis, ne peut former une paire qu'avec son propre partenaire géminé.

4.4.12. DIFFERENCE D'ENERGIE ENTRE ABSORPTION ET LUMINESCENCE.

De l'ensemble de nos résultats, la position typique du maximum de la bande de luminescence dans nos échantillons est de l'ordre de 1.3 eV, et l'énergie d'activation correspondant à la dissociation des paires électron-trou est typiquement de l'ordre de 0.1 eV. Nous avons déterminé, d'autre part, l'énergie de la bande interdite optique dans notre matériau §(3.1.b.). Elle est de l'ordre de 1.8 eV. La différence d'énergie entre la bande d'émission et celle de l'absorption est alors de l'ordre de 0.4 eV. Tout modèle valable de luminescence doit expliquer cette différence d'énergie. Jusqu'à présent, la différence entre absorption et luminescence a été expliquée en terme de Stokes shift, Street (1978).

Nous suggérons que cet écart est dû en grande partie à des transferts par effet tunnel des paires électron-trou d'états de haute énergie à des états de plus basse énergie dans les queues de bande. A basse température (10° K), l'absorption reflète alors la densité d'états alors que la luminescence reflète la population de paires géminées thermalisées, par effet tunnel, dans les états de plus basse énergie. Un modèle analogue a été utilisé pour expliquer le décalage entre absorption et luminescence dans les matériaux peu désordonnés (par rapport à un amorphe) que sont les alliages ternaires $GaAs_{1-x}P_x$ dopés à l'azote, sans faire intervenir de décalage de Stokes, Mariette et al. (1980), Mariette (1981). Dans le cas de ces alliages, un décalage typique pour x=0,87 (dépendant de la concentration d'azote) est de 20 meV pour une largeur à mi-hauteur de 20 meV de la bande de densité d'étatsexcitoniques. Compte tenu des largeurs de queuesde bande dans a-SiHCl (0.2 eV pour la bande de conduction), un décalage de 0.4 eV entre absorption et luminescence n'est pas déraisonnable.

4.4.13. EFFET DU CHLORE SUR LA POSITION DU MAXIMUM DU SPECTRE DE PL.

Nous avons essayé de corréler la position du maximum de la bande de luminescence avec la quantité de chlore mesurée par microsonde de Castaing. Sur la Fig. (4.15.) on a rapporté le pourcentage de chlore (en fraction massique) en fonction de E_{max} pour une série d'échantillons de a-SiHCl. Sur la Fig. (4.16.) nous montrons les spectres de luminescence de quatre échantillons possédant différentes concentrations en chlore. D'après ces figures on note un déplacement du maximum de la bande de luminescence vers les hautes énergies lorsque le pourcentage en chlore augmente. Plusieurs mécanismes pourraient être avancés pour expliquer l'origine d'un tel comportement :

i) L'augmentation de l'énergie E_g de la bande interdite à la suite de l'introduction de chlore lié. Comme nous l'avons discuté dans le chap. 1, l'énergie de liaison SiCl (91 Kcal/mole) est supérieure à l'énergie de liaison SiH (77.7 Kcal/mole). Le chlore va, par conséquent, renforcer l'énergie de liaison dans la matrice donnant naissance ainsi à une énergie E_g plus grande.

ii) La distribution des énergies à zéro phonon de la transition de luminescence pouvait être modifiée à la suite du changement de la forme de queues de bande.

Nous discuterons d'abord l'effet de la concentration en chlore sur la largeur de la bande interdite. Dans nos couches deux contributions différentes dues à l'hydrogène et au chlore peuvent influencer la valeur de la bande interdite dans nos échantillons. Le pourcentage d'hydrogène dans nos couches varie de 5 % pour les échantillons préparés à 5 W à 9 % pour les échantillons préparés à 40 W (voir chap. 1). Dans cette gamme de variation de la concentration en hydrogène, la bande interdite optique dans nos échantillons varie de 1.8 à 1.9 eV. Pour la même gamme de variation d'hydrogène (5 à 9 %), la bande interdite optique dans a-SiH varie de 1.62 à 1.73 eV, Bruyère et al. (1980), de 1.65 à 1.70 eV, Perrin (1978). En comparant la valeur de la bande interdite dans nos échantillons a-SiHCl avec celle dans a-SiH, on arrive à la conclusion que l'hydrogène et le chlore, tous les deux, sont responsables de l'augmentation de la bande interdite de la matrice a-SiHCl.

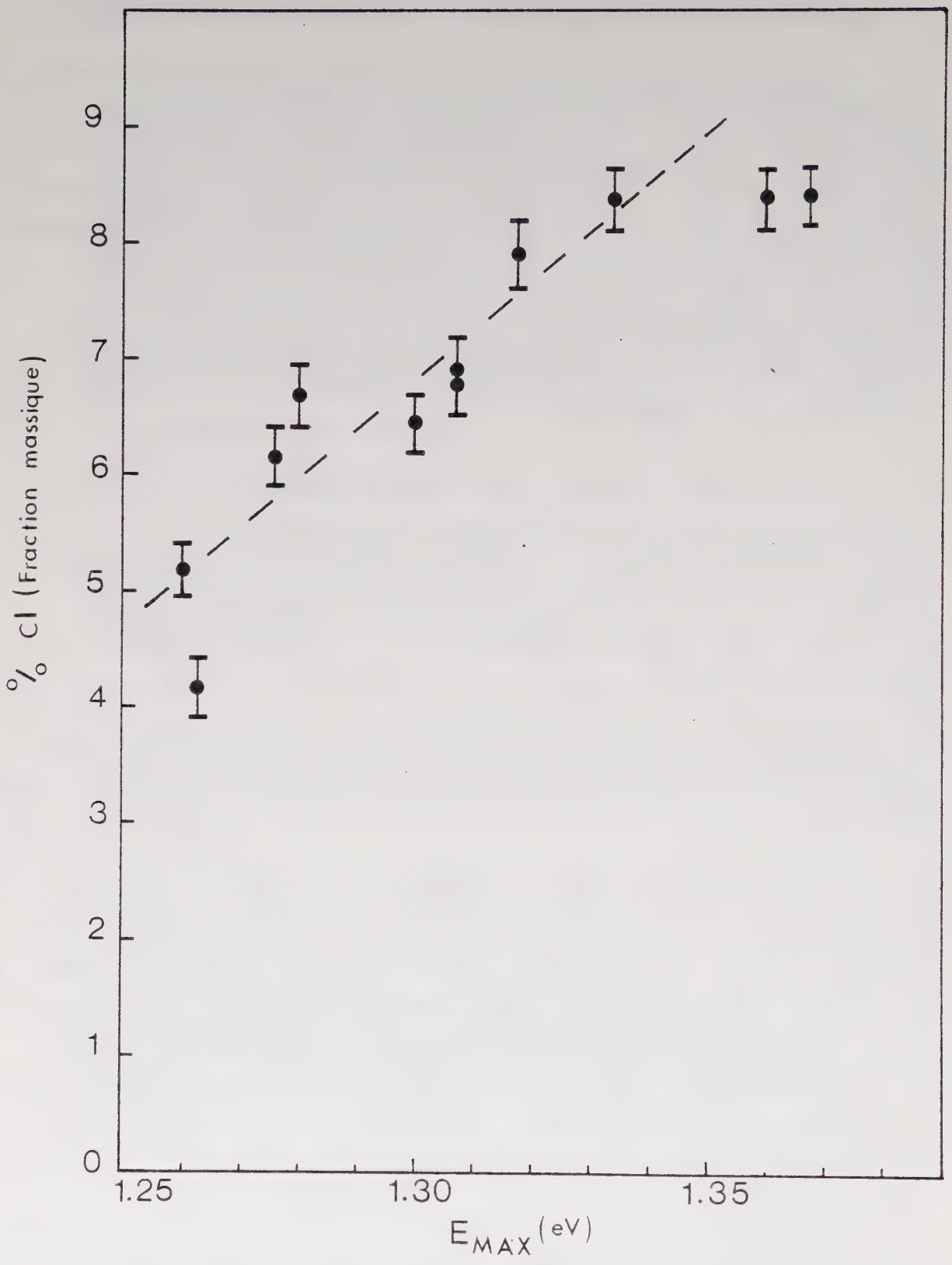


Fig. [4.15]

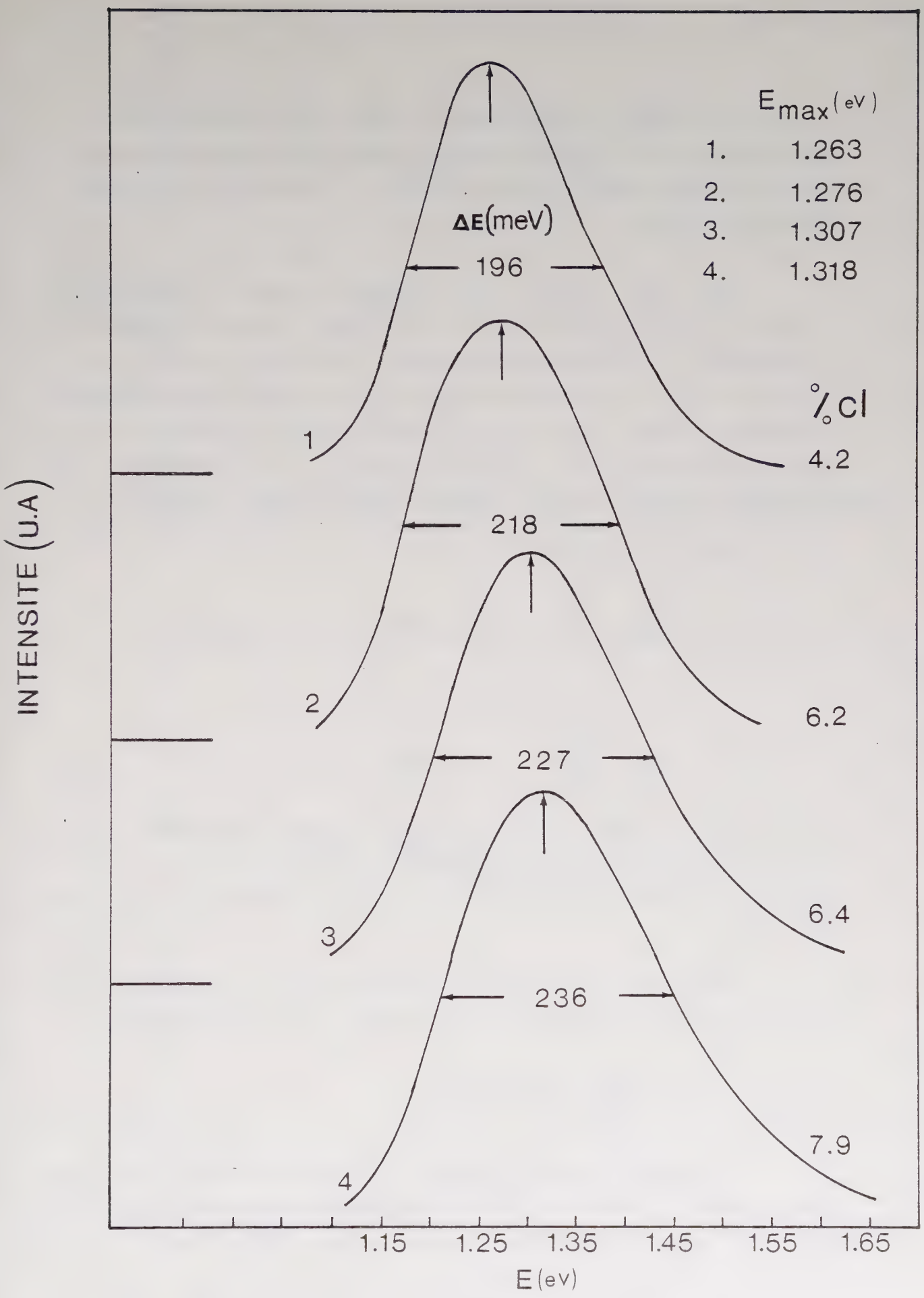

E_{max} (eV)
1. 1.263
2. 1.276
3. 1.307
4. 1.318
ΔE(meV)
196
218
227
236
1
2
3
4
% Cl
4.2
6.2
6.4
7.9
INTENSITE (U.A)
1.15
1.25
1.35
1.45
1.55
1.65
E (eV)

Fig.[4.16]

La quantité d'hydrogène dans les échantillons présentés dans cette étude est pratiquement constante. Nous allons supposer donc que l'effet observé ici est dû essentiellement à la variation de la concentration en chlore.

Nous pouvons comparer quantitativement l'effet de chlore sur la valeur de E_g avec son effet sur le déplacement du maximum du spectre de luminescence. Pour faire cette comparaison, nous avons porté sur les Figures (4.17.), la variation de E_{03} et E_{04} en fonction de pourcentage massique de chlore. (E_{03} et E_{04} sont respectivement les valeurs de la bande interdite mesurée à $\alpha = 10^3$ et $\alpha = 10^4$ cm^{-1}). On remarque sur ces figures une augmentation de la bande interdite lorsque la concentration en chlore augmente. Soit C la concentration de chlore en fraction massique. De la Figure (4.17.) on a :

$$\delta_{03} = \frac{dE_{03}}{dC} \simeq 16 \pm 5 \text{ meV}$$

et

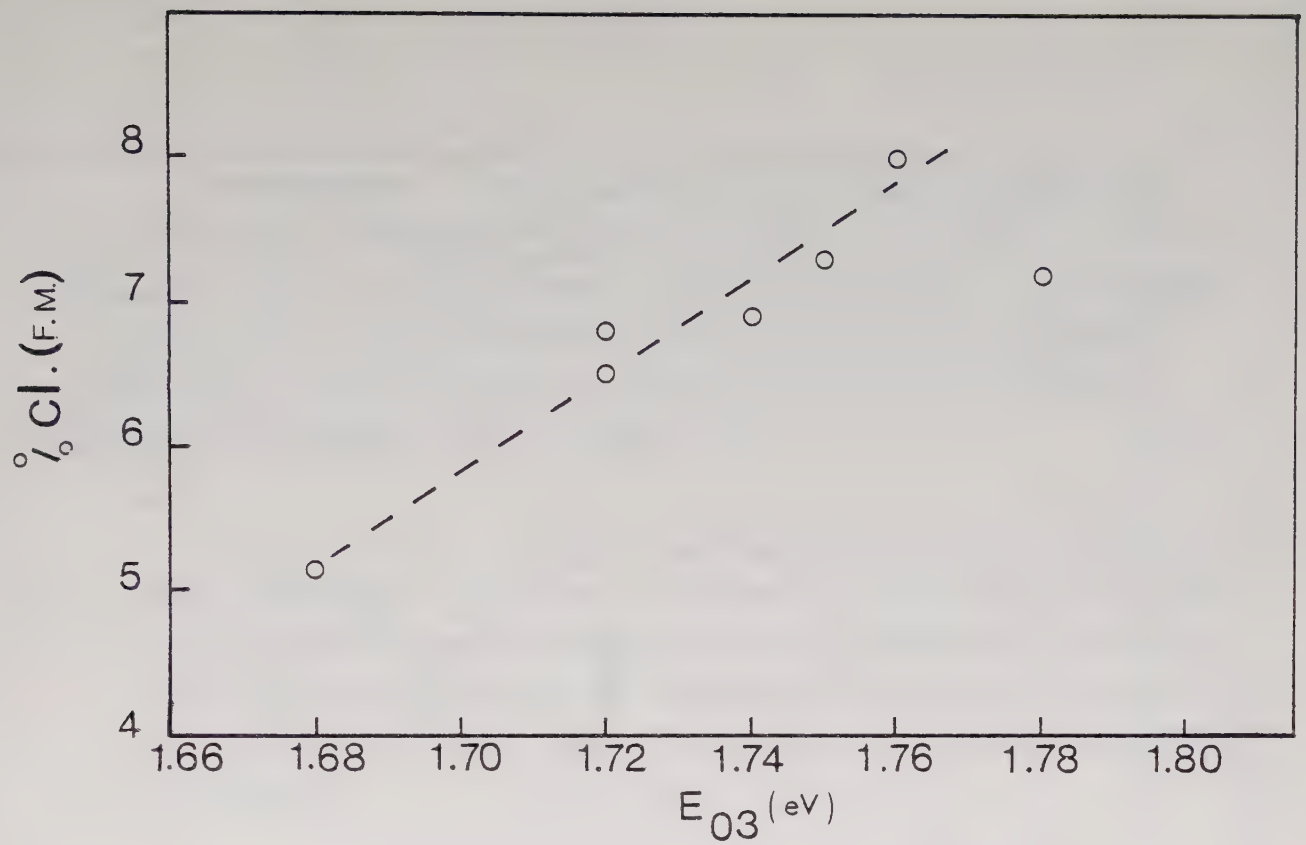
$$\delta_{04} = \frac{dE_{04}}{dC} \simeq 20 \pm 5 \text{ meV}$$

Il faut noter ici que les valeurs de E_{03} et E_{04} sont déterminées à la fois par les concentrations d'hydrogène et de chlore et, par conséquent, l'augmentation du gap due au chlore seulement doit être plus faible.

Nous avons calculé aussi le déplacement de E_{max}, par unité de fraction massique en chlore (C), de la figure (4.15.). Ceci donne :

$$\delta = \frac{dE_{max}}{dC} = 28 \pm 5 \text{ meV}$$

De l'ensemble de ces résultats il s'avère alors que le déplacement de E_{max} quand la concentration en chlore augmente est un peu plus important que celui de la bande interdite.


% Cl. (F.M.)
8
7
6
5
4
1.66
1.68
1.70
1.72
1.74
1.76
1.78
1.80
E 03 (eV)

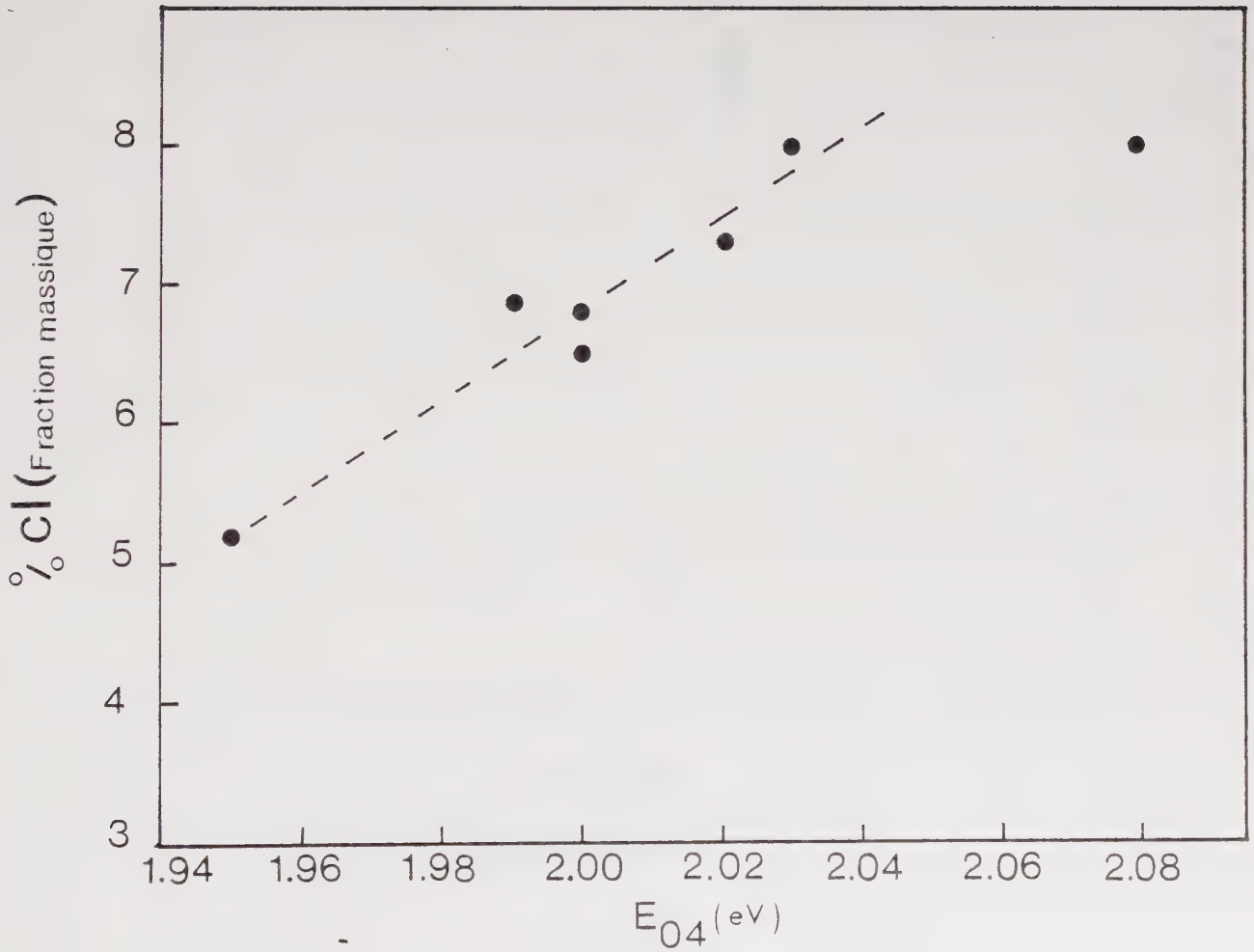

% Cl (Fraction massique)
8
7
6
5
4
3
1.94
1.96
1.98
2.00
2.02
2.04
2.06
2.08
E 04 (eV)

Fig.(4.17)

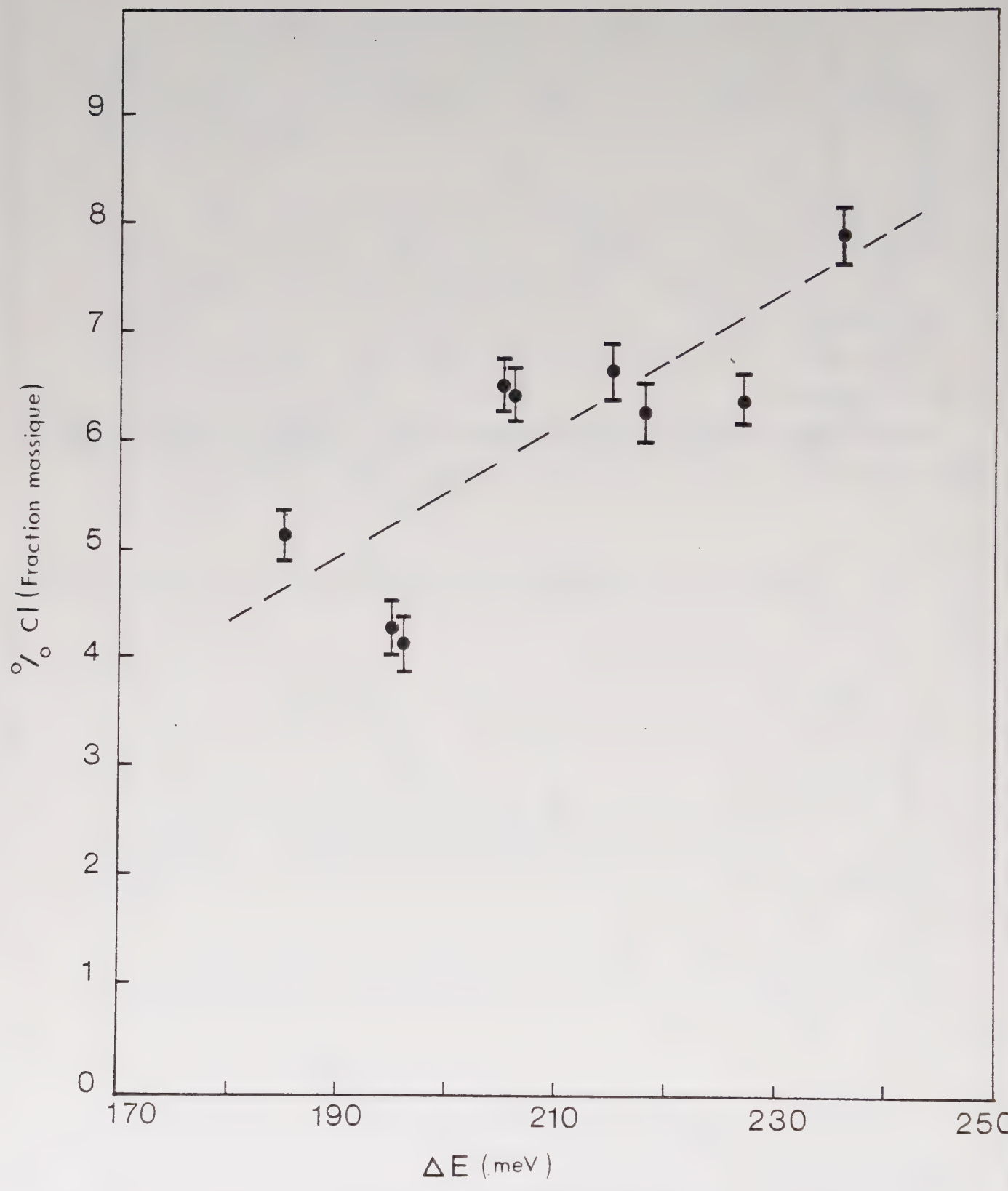


Fig. [4.18]

Les mécanismes de déplacement de E_{max}, comme conséquences de la distribution des énergies à zéro phonon due au changement de forme des queues de bande, est un candidat valable pour expliquer la différence ($\delta - \delta_{03,04}$). Ce mécanisme prévoit d'autre part un élargissement du spectre de luminescence quand la concentration en chlore augmente. C'est ce qu'on observe sur la figure (4.18.).

En conclusion, plusieurs mécanismes sont susceptibles de contribuer au déplacement du maximum du spectre de luminescence dans a-SiHCl. Nous avons montré que l'augmentation du gap d'énergie peut expliquer une partie de ce déplacement. D'autre part, la distribution de zéro phonon a un effet certain sur le déplacement du maximum du spectre de luminescence.

CONCLUSION

Nous avons étudié dans ce chapitre le spectre de luminescence et son évolution en fonction de la température et de la longueur d'onde de la lumière excitatrice pour des échantillons préparés à des puissances comprises entre 5 et 40 watts. Nous avons étudié, d'autre part, l'effet du recuit sur les différentes caractéristiques de la bande de luminescence.

A 77° K, la bande de luminescence dans nos échantillons est située à 1.3 eV environ et la largeur à mi-hauteur est typiquement de l'ordre de 230 meV.

Pour interpréter nos résultats expérimentaux, nous avons adopté le modèle de recombinaison géminée, et nous nous sommes appuyés sur le modèle de fluctuations de queues de bande. Ces approches rendent compte, d'une façon satisfaisante, de nos résultats expérimentaux.

Lorsque la température augmente nous avons observé :

- Un déplacement du maximum du spectre de luminescence vers les basses énergies ($140 > T > 50°$ K), et une diminution de la largeur à mi-hauteur dans la même gamme de températures. Nous avons interprété cette diminution comme une conséquence directe de la diffusion des paires électron-trou vers des extrema situés à des énergies de plus en plus basses dans la queue de bande. Le déplacement vers les basses énergies est caractérisé par un coefficient dE_{max}/dT plusieurs fois supérieur à celui de la variation de la bande interdite avec la température. Ce déplacement est donc attribué à la superposition de l'effet de diffusion des porteurs et de diminution de la bande interdite.

- Une diminution de l'intensité intégrée de la bande de luminescence. Cette diminution est caractérisée par deux énergies d'activation E_{a1} et E_{a2} qui sont typiquement de l'ordre de 100 et 35 meV respectivement. Nous avons attribué ces énergies d'activation à :

  - E_{a2} : la diffusion activée des paires électron-trou

et leur capture sur des centres de défauts.

- E_{a1} : la dissociation de paires électron-trou.

- Une des caractéristiques principales de la variation de l'intensité de la bande de luminescence en fonction de la température dans nos échantillons est l'apparition d'un minimum d'intensité qui est situé à 72° K. Cette anomalie est d'autant plus prononcée que la puissance à laquelle la couche est préparée est faible. De plus, elle devient plus importante lorsque l'échantillon est recuit. Ces observations nous ont amené à associer cette anomalie à la présence d'une densité locale d'états dans la bande interdite. Cet effet a été interprété en terme de capture des porteurs par ce centre et leur réémission à des températures plus élevées.

- Nous avons étudié, d'autre part, l'effet du chlore sur le déplacement du maximum du spectre de luminescence ainsi que sur la variation de la largeur à mi-hauteur. D'après cette étude, il s'avère que lorsque la concentration en chlore augmente :

  - le spectre de luminescence se déplace vers les hautes énergies et s'élargit.
  - le coefficient de déplacement (dE/dC) est légèrement plus important que celui de la bande interdite. Nous avons interprété ce déplacement comme étant dû à l'effet conjugué de l'augmentation de l'énergie de la bande interdite et de la redistribution des énergies à zéro phonon, effet qui entraîne l'élargissement du spectre de luminescence.

En conclusion, nous avons montré que le modèle de fluctuations de queues de bande rend compte d'une façon satisfaisante de nos résultats expérimentaux. L'effet du chlore est d'augmenter l'énergie de la bande interdite et d'introduire une densité locale de défauts.

CONCLUSIONS

Dans ce travail nous vous avons présenté une étude des propriétés optiques, de transport et de recombinaison d'un nouveau matériau, le silicium amorphe hydrogéné et chloré et leur corrélation avec les conditions de croissance.

Nous avons préparé des couches minces de silicium amorphe hydrogéné et chloré de quelques microns d'épaisseur et déposées sur différents substrats par décharge luminescente d'un mélange de $SiCl_4/H_2$. Dans nos expériences, nous avons maintenu constants tous les paramètres de croissance, excepté la puissance R.F. délivrée au plasma que nous avons fait varier de 5 à 40 watts. Notre matériau contient typiquement 6 % at. de chlore lié et 6-9 % at. d'hydrogène lié. La bande interdite optique déduite de mesures de transmission est de 1,8 eV.

Les spectres de transmission dans l'infrarouge sont différents suivant la puissance R.F. :

- à basse puissance ($P \simeq 5$ watts), les spectres présentent, outre les bandes d'absorption usuelles des espèces SiH à 640 cm^{-1} (mode de bascule), 840 - 895 cm^{-1} (mode de cisaillement d'espèces SiH_2) et 1990 - 2110 cm^{-1} (modes d'élongation), plusieurs nouvelles bandes (545, 740, 795 cm^{-1}) jamais observées dans le silicium amorphe hydrogéné. Nous avons attribué la bande à 545 cm^{-1} au mode d'élongation d'espèces SiCl dans des configurations du type SiHCl, SiH_2Cl et $SiHCl_2$. Les bandes à 740 et 795 cm^{-1} disparaissent lorsqu'on remplace l'hydrogène par du deutérium : il s'agit de bandes associées à des espèces SiH. Nous les avons attribuées à des modes de bascule d'espèces SiH, respectivement dans des configurations SiH_xCl_y et dans des molécules $SiHCl_3$ incluses dans la matrice.

- à haute puissance ($P \simeq 40$ watts), la bande à 545 cm^{-1} disparait au profit d'une bande à 510 cm^{-1} attribuée à l'interférence entre les modes de vibration localisée d'espèces SiCl et $SiCl_2$ et le continuum de phonons de la matrice. Des recuits isochrones de nos couches, à diverses températures, montrent l'apparition de nouvelles raies

d'absorption attribuées à la formation de molécules du type SiH_2Cl_2, $SiHCl_3$ et $SiCl_4$ qui restent incluses dans la matrice.

Les propriétés de transport à l'obscurité dépendent, elles aussi, de la puissance R.F. délivrée au plasma. Nous avons classé les échantillons en deux catégories :

- A 300° K, les échantillons préparés à P ≃ 5 watts, possèdent une conductivité de l'ordre de 5.10^{-11} Ω^{-1} cm^{-1}. A 280° K < T < 340° K, l'énergie d'activation déduite de l'évolution de la conductivité en fonction de la température est de 0,4 eV et le facteur préexponentiel ϑ_0 est de 10^{-3} Ω^{-1} cm^{-1}. Nous en avons déduit que, dans cette gamme de température, le transport s'effectue par un mécanisme de saut dans les états localisés de la bande interdite.

- A 300° K, les échantillons préparés à P ≃ 10 watts possèdent, eux, une conductivité de l'ordre de 5.10^{-10} Ω^{-1} cm^{-1}. A T > 265° K, l'énergie d'activation déduite de la courbe Log ϑ = f $(\frac{1}{T})$ est typiquement de 0,8 eV. Le facteur préexponentiel ϑ_0 est de 10^4 Ω^{-1} cm^{-1}. Ces valeurs sont significatives d'un transport dans les états étendus. A T < 265° K, le transport est assuré par saut à portée variable dans la queue de bande de conduction.

L'ensemble de ces résultats nous amène à conclure à une nette amélioration de la qualité électronique du matériau lorsque la puissance R.F. délivrée au plasma augmente. La corrélation entre les propriétés de transport à l'obscurité et les espèces chimiques présentes dans le matériau montre que l'amélioration de la qualité électronique du matériau quand la puissance R.F. augmente paraît être associée à une augmentation des espèces SiH monohydrides (sans chlore) et une diminution des espèces SiHCl dans lesquelles hydrogène et chlore sont liés au même atome de silicium.

La réponse spectrale de photoconductivité montre l'existence d'une densité d'états située à 1,4 eV en-dessous de la bande de conduction. Afin d'approfondir les mécanismes de recombinaison, nous avons

étudié le comportement de la photoconductivité avec la température. Dans les échantillons préparés à basse puissance, nous avons mis en évidence l'existence d'une densité importante de centres situés de 0,45 à 0,6 eV en-dessous de la bande de conduction et à partir desquels s'effectue la recombinaison. Cette densité d'états pourrait être à l'origine du mécanisme de transport par saut observé en conductivité à l'obscurité dans ce type d'échantillons. Dans les échantillons préparés à haute puissance, les centres précédents ne sont pas présents et la transition principale correspond, comme dans a-Si:H, à une recombinaison sur un centre profond de porteurs piégés dans les états de queue de bande de conduction.

Le produit $\eta\mu\tau$ caractérisant les propriétés de photoconductivité de notre matériau est de 10^{-7} cm^2/V, soit une valeur cent fois plus faible que celle du silicium amorphe hydrogéné de bonne qualité électronique. Cette faible valeur est due, en partie, à la concentration relativement élevée de spins ($10^{17}/cm^3$) mesurée par R.P.E. dans nos matériaux.

Le spectre de luminescence de nos échantillons se compose, à 77° K, d'une bande large située à 1,3 eV et de largeur à mi-hauteur 230 meV. Nous avons étudié l'évolution de son intensité et de sa forme en fonction de la température entre 4° K et 150° K. Nous avons expliqué la diminution de sa largeur à mi-hauteur entre 50° K et 140° K comme une conséquence directe de la diffusion des paires électron-trou vers des extrêma d'énergie situés de plus en plus profondément dans les queues de bande. Son déplacement vers les basses énergies est attribué à la superposition de cet effet et de la diminution de l'énergie de la bande interdite quant la température augmente. Pour $T < 50°$ K, les deux effets précédents sont faibles car la diffusion est fortement réduite. A basse température, le décalage entre absorption (1,8 eV) et luminescence (1,3 eV) est expliqué en terme de thermalisation des paires par passage par effet tunnel vers les états de plus basse énergie des queues de bande.

L'évolution de l'intensité de luminescence avec la température présente deux énergies d'activation distinctes. Pour $T < 140°$ K, nous attribuons cette énergie à une diffusion activée des paires électron-trou suivie de leur capture. Pour $T > 140°$ K, nous l'attribuons à la dissociation des paires.

Dans les échantillons préparés à basse puissance, l'évolution de l'intensité de luminescence avec la température présente une "anomalie" ; elle passe par un minimum vers 72° K. Nous avons expliqué cet effet en termes de capture de porteurs par des centres peu profonds lorsque leur diffusion devient possible et de leur réémission à des températures plus élevées. Cette anomalie est très peu marquée dans les échantillons préparés à haute puissance.

L'ensemble de ces résultats montre que les échantillons préparés à basse puissance R.F. contiennent plusieurs types de défauts en concentration élevée introduisant des densités d'états importantes dans la bande interdite. Les échantillons préparés au-dessus de 10 watts, ont des propriétés physiques s'approchant de celles du "bon" silicium amorphe hydrogéné préparé par décharge luminescente.

Dans ce travail nous avons fait varier délibérément un seul paramètre d'élaboration : la puissance radio fréquence délivrée au plasma. Les résultats de cette étude montrent que la qualité électronique du matériau est nettement améliorée lorsque la puissance augmente. Les autres paramètres à notre disposition sont : la pression totale du mélange ($SiCl_4 + H_2$), le rapport de pressions partielles $P(SiCl_4)/ P(H_2)$ et la température du substrat. Les perspectives immédiates de ce travail consistent à diminuer la concentration de défauts et le nombre de spins, pour obtenir un matériau d'une qualité comparable à a-SiH, en optimisant au maximum les conditions de préparation. Une fois cet objectif atteint, nous nous dirigerons vers des études physiques plus fines afin de déterminer d'une façon plus précise les perspectives d'application de ce matériau.

L E G E N D E S D E S F I G U R E S

LEGENDES DES FIGURES

Fig. (1.1.) - Schéma d'appareillage de préparation de a-SiHCl.

Fig. (1.2.) - Concentration de spins déterminée par des mesures de résonance paramagnétique électronique en fonction de la puissance délivrée au plasma.

Fig. (1.3.) - Spectre infrarouge pour des échantillons préparés à 5 W, 20 W et 40 W.

Fig. (1.4.) - Evolution du spectre infrarouge d'échantillons préparés à 5 W en fonction de la température de recuit.

Fig. (1.5.) - Evolution du spectre infrarouge d'échantillons préparés à 40 W en fonction de la température de recuit.

Fig. (1.6.) - Modes de vibration des différentes espèces SiH proposés par Brodsky (1977) dans a-SiH.

Fig. (1.7.) - Position et origine des bandes d'élongation, de cisaillement et de bascule, dues à l'hydrogène, dans a-SiHCl.

Fig. (1.8.) - Position et origine des bandes dues au chlore dans a-SiHCl.

Fig. (2.1.) - Puits de potentiel pour un réseau cristallin.

Fig. (2.2.) - Puits de potentiel d'une matrice d'Anderson.

Fig. (2.3.) - Fonction d'onde dans les états étendus d'après le modèle d'Anderson, pour $L \simeq a$.

Fig. (2.4.) - Fonction d'onde dans les états localisés.

Fig. (2.5.) - Modèle de structure de bande de Cohen, Fritzsche et Ovshinsky.

Fig. (2.6.a.) - Modèle de structure de bande de Davis-Mott.

Fig. (2.6.b.) - Modèle de structure de bande de Davis-Mott modifié.

Fig. (2.7.) - Densité d'états dans a-SiH déterminée par effet de champ.

Fig. (2.8.) - Origines des bandes de défauts dans a-SiH.

Fig. (2.9.) - Densité d'états et distribution de porteurs dans un processus de saut à portée variable dans la queue de bande de conduction.

Fig. (2.10.) - Dépendance théorique de la conductivité en fonction de la température dans a-SiH.

Fig. (2.11.a) - Caractéristique I-V des contacts réalisés sur a-SiHCl.

Fig. (2.11.b.) - Circuit de mesure de la conductivité.

Fig. (2.12.) - Conductivité électrique (ϑ), énergie d'activation (E_a) et facteur préexponentiel (ϑ_o), en fonction de la puissance délivrée au plasma, pour des échantillons de a-SiHCl.

Fig. (2.13.) - Conductivité électrique en fonction de la température ($230 < T < 300°$ K) pour des échantillons préparés à "haute puissance" ($\geqslant 10$ W).

Fig. (2.14.) - Conductivité électrique en fonction de la température ($230 < T < 300°$ K) pour des échantillons préparés à "basse puissance" (5 W).

Fig. (2.15.) - Conductivité électrique en fonction de la température ($300 < T < 473°$ K) pour des échantillons préparés à "haute puissance" ($\geqslant 10$ W).

Fig. (2.16.) - Distribution de densité d'états dans la queue de bande. E_A est choisie comme énergie de référence. Les directions

du mouvement de $E_c(T)$ et $E_F(T)$ quand la température augmente sont montrées par des flèches.

Fig. (2.17.) - Conductivité électrique en fonction de la température ($473 > T > 300°$ K) pour des échantillons préparés à "basse puissance" (5 W).

Fig. (2.18.) - Conductivité en fonction de la température ($250 < T < 300°$ K) pour des échantillons préparés à 5 et 10 W après recuit à 320° C.

Fig. (2.19.) - Variation de $\ln \left[\sqrt{kT}\ \vartheta_{SF}(T)\right]$ en fonction de $(kT)^{-1/4}$ à basse température pour un échantillon préparé à basse puissance (5 W).

Fig. (2.20.) - Intersections de l'expression (2.75.) pour déterminer $N(E_F)$ et α^{-1}.

Fig. (2.21.) - Conductivité en fonction du temps, avant, (région A), pendant (région C) et après l'éclairement (région B). D'après Staebler et Wronsky (1977).

Fig. (2.22.) - Evolution de la conductivité électrique, avant, pendant et après l'éclairement avec une source AM1 de 100 mW/cm^2.

Fig. (3.1.) - Variation de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de $(h\nu)$ pour un échantillon contenant 6.5 % de chlore et 6 % d'hydrogène.

Fig. (3.2.) - Calcul de l'expression du photocourant pour un échantillon de forme parallélépipédique.

Fig. (3.3.) - Variation du photocourant, normalisé au nombre de photons incidents, en fonction de la longueur d'onde, pour plusieurs échantillons préparés à haute puissance (≥ 10 W).

Fig. 3.4.) - Variation de $(i_{ph}\ h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ pour des échantillons préparés à haute puissance (≥ 10 W).

Fig. (3.5.) - Montage expérimental pour la mesure du photocourant.

Fig. (3.6.) - Variation du photocourant en fonction de l'intensité de la lumière incidente pour une série d'échantillons préparés à différentes puissances de plasma.

Fig. (3.7.) - Photocourant en fonction de $(10^3/T)$, $(300 > T > 77° K)$, pour des échantillons préparés à 5 et à 10 W de plasma.

Fig. (3.8.) - Variation du photocourant en fonction de $(10^3/T)$ $(300 > T > 77° K)$ à des intensités variables d'éclairement pour des échantillons préparés à basse puissance (5 W).

Fig. (3.9.) - Variation du photocourant en fonction de $(10^3/T)$ pour des échantillons préparés à 5 et à 10 W $(473° K > T > 300° K)$

Fig. (3.10.) - Variation du photocourant en fonction de $(10^3/T)$ $(470° K > T > 300° K)$ à des intensités variables d'éclairement pour un échantillon préparé à basse puissance (5 W).

Fig. (3.11.) - Schéma de transition pour la variation du photocourant en fonction de $10^3/T$. N_c, N_A, N_y et N_v représentent respectivement le nombre total d'états disponibles dans la bande de conduction E_c, la queue de bande E_A, la bande de centres recombinants E_y et la bande de valence E_v. n_c, n_A, n_y et p représentent les occupations de ces états.

Fig. (3.12.) - Allure générale de l'évolution du photocourant avec la température dans des échantillons préparés à haute puissance.

Fig. (3.13.) - Allure générale de l'évolution du photocourant avec la température dans des échantillons préparés à basse puissance.

Fig. (3.14.a.) - Schéma de bandes montrant les transitions principales pour expliquer la diminution du photocourant, à 345° K environ, dans les échantillons préparés à basse

puissance (5 W).

Fig. (3.14.b.) - Schéma des bandes montrant un mécanisme possible pour expliquer la diminution du photocourant, à 345° K environ, dans les échantillons préparés à basse puissance (5 W).

Fig. (3.15.) - Résumé des transitions principales dans les échantillons préparés à haute et à basse puissance.

Fig. (3.16.) - Schéma pour expliquer le processus de thermalisation en vue de calculer le produit ($\eta \mu \tau$).

Fig. (3.17.) - Variation du produit ($\eta \mu \tau$) en fonction de la longueur d'onde de la lumière incidente.

Fig. (4.1.) - Schéma d'appareillage pour la mesure du spectre de luminescence.

Fig. (4.2.) - Spectre typique de photoluminescence de a-SiHCl à 77° K.

Fig. (4.3.) - Variation de l'intensité intégrée du spectre de photoluminescence en fonction de la température pour deux échantillons préparés à 24 W et à 40 W.

Fig. (4.5.) - Variation de l'intensité intégrée du spectre de photoluminescence en fonction de la température pour un échantillon préparé à 5 watts et pour le même échantillon après recuit à 320° C pendant 30 minutes.

Fig. (4.6.) - Le rapport des probabilités de recombinaison radiative et non radiative ($I_0/I - 1$) en fonction de ($10^3/T$) pour deux échantillons préparés à 24 W. et à 40 W.

Fig. (4.7.) - Le rapport des probabilités de recombinaison radiative et non radiative ($I_0/I - 1$) en fonction de ($10^3/T$) pour un échantillon préparé à 5 watts et le même échantillon après recuit à 320° C pendant 30 minutes.

Fig. (4.8.) - Schéma de bandesillustrant les transitions principales dans a-SiH et a-SiHCl.

Fig. (4.9.) - Le rapport des probabilités des transitions radiative et non radiative (I_o/I - 1) en fonction de ($10^3/T$) pour trois valeurs d'énergie d'excitation : 2.166, 2.336, et 2.593 eV.

Fig. (4.10.) - Schéma montrant les fluctuations de queuesde bande dans a-SiHCl.

Fig. (4.11.) - Variation du maximum du spectre de photoluminescence en fonction de la température pour deux échantillons préparés à 24 W. et à 40 W.

Fig. (4.12.) - Variation du maximum du spectre de photoluminescence en fonction de la température pour un échantillon préparé à 5 watts et pour le même échantillon après recuit à 320° C pendant 30 minutes.

Fig. (4.13.) - Variation de la largeur à mi-hauteur du spectre de photoluminescence en fonction de la température.

Fig. (4.14.) - Spectre de photoluminescence normalisé illustrant l'évolution de la largeur à mi-hauteur à plusieurs températures.

Fig. (4.15.) - Effet de la concentration du chlore sur le déplacement du maximum du spectre de luminescence.

Fig. (4.16.) - Spectre de photoluminescence de a-SiHCl montrant l'effet du chlore sur l'évolution de la largeur à mi-hauteur et le déplacement du spectre de photoluminescence.

Fig. (4.17.) - Effet de la concentration du chlore sur la valeur de la bande interdite définie à $\alpha = 10^3$ (E_{o3}) et à $\alpha = 10^4$ (E_{04}).

Fig. (4.18.) - Effet de la concentration du chlore sur la largeur à mi-hauteur du spectre de photoluminescence.

B I B L I O G R A P H I E

Abram, R.A. et Edwards, S.F., J. Phys. C. Solids State Phys., 5, 1183 (1972).

Abkowitz, M., Le Comber, P.G. et Spear, W.E., Commun. Phys., 1, 175 (1976).

Anderson, P.W., Phys. Rev., 109, 1492 (1958).

Anderson, P.W., Proc. Nat. Acad. Sci., U.S.A., 69, 1097 (1972).

Anderson, D.A. et William Paul, Phil. Mag., 44, 187 (1981).

Arnouldussen T.C., Bube R.H., Fagen E.A. et Holmberg S., J. Appl. Phys., 43, 1798 (1972).

Austin I.G., Nashashibi T.S. et Searle T.M., J. Non. Cryst. Solids, 32, 373 (1979).

Bagaev V.S. et Paduchickh L.I., Soviet Phys. Solid State, 13, 389, (1971).

Bahl S.K. et Bhagat S.M., J. Non Cryst. Solids, 17, 409 (1975).

Bapat D.R., Bhattacharya E., Guha S. et Krishna K.V., (commun. privé).

Beyer W. et Stuke J., Phys. Status Solidi (a), 30, 511 (1975).

Beyer W., Stuke J. et Wagner , Phys. Status Solidi (a), 30, 231 (1975).

Boulitrop F. et Dunstan D.J., Solid State Commu. (à paraître).

Brodsky M.H. et Title R.S., Phys. Rev. Lett. 23, 581 (1969).

Brodsky M.H. et Gambino R.J., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 739 (1972).

Brodsky M.H. et Title R.S., Structure and Excitation of amorphous solids, édité par G. Lucovsky et F. Galeener, AIP Conf. Proc. 31, 97 (1976).

Brodsky M.H., Cardona M. et Cuomo J.J., Phys. Rev. B, 16, 3556 (1977).

Brodsky M.H., Solid State Commu. 36, 55 (1980).

Bruno G., Capezzuto P., Cramarossa F. et D'Agostino R., Thin Solid Films, 67, 103 (1980).

Bruyère J.C., De Neuville A., Mini A., Fontenille J. et Danielou R., J. Appl. Phys. 51, 4, 2199 (1980).

Chevallier J., Kalem S., Al-Dallal S. et Bourneix J., J. Non Cryst. Solids (1982) - (à paraître).

Cody G.D., Abeles B., Wronski C.R., Brooks B. et Lanfard W.A., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 463 (1980).

Cohen M.H., Fritzsche H. et Ovshinsky S.R., Phys. Rev. Lett. 22, 1065, (1969).

Cohen M.H., J. Non Cryst. Solids, 4, 391 (1970).

Collins R.W. et Paul W., 9th. Int. Conf. on amorphous semicond., J. de Phys., 42, C.4., 591 (1981).

Connel G.A.N et Pawlik J.R., Phys. Rev. B, 13, 787 (1976).

Davis E.A. et Mott N.F., Phil. Mag. 22, 903 (1970).

Deneville J.P., Moustakas T.D., Ruppert A.F. et Lanford W.A., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 481 (1980).

Dimmock J.O., Semiconductors and Semimetals, édité par R.K. Willardson et A.C. Beer (Academic Press, New York) 3, 259 (1967).

Dunstan et Boulitrop, Solid State Comm., 39, 1005 (1981).

Edward J.T. et Thouless D.J., J. Phys. C., Solid State Phys. 5, 807, (1972).

Emin D., Phys. Rev. Lett., 32, 303 (1974).

Engemann D.et Fischer R., Amorphous and Liquid Semicond., édité par J. Stuke et W. Brenig (Taylor and Fracis, London), 947 (1974).

Engemann D.et Fischer R., Proc. 12th. Int. Conf. on the Phys. of Semicond., édité par M.H. Pilkuh (Teubner, Stuttgart) 1042 (1974).

Engemann D.et Fischer R., Phys. Statu Sol. (b), 79, 195 (1977).

Fang C.J., Ley L., Shanks H.R., Gruntz K.J. et Cardona M., Phys. Rev. B, 22. 6140 (1980).

Fischer R., Amorphous Semiconductors, édité par M.H. Brodsky, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979).

Freed K.F., Phys. Rev. B, 5, 4802 (1972).

Friedman L., J. Non Cryst. Solids, 6, 329 (1971).

Friederich A. et Kaplan D., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 651 (1980).

Fritzsche H. et Hudgens S.J., Proc. of 6th. Int. Conf. on Amorph. and Liqu. Semicond. Leningrad (Nauka, Liningrad), 6 (1975).

Fritzsche H., Proc. 7th. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, Edinburgh, éd. par W.E. Spear (Edinburg - 1977).

Fuhs W., Milleville M. et Stuke J., Phys. Statu Sol. (b), 89, 495 (1978).

Goodman N.B., Fritzsche H. et Ozaki H., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 599 (1980).

Grant A.J. et Davis E.A., Solid State Comm. 15, 563 (1974).

Guha S., Narasimhan K.L., Navkhandewala R.V. et Pietruszko S.M., Appl. Phys. Lett., 37, 572 (1980).

Guimaraes L., Martins R. et Dias A.G., Proc. 9th. Int. Conf. on Amorph. and Liqu. Semicond., J. de Phys. 42, C4, 609 (1981).

Hill R.M., Phil. Mag., 24, 1307 (1971).

Hindley N.K., J. Non Cryst. Solids, 5, 17 (1970).

Hirabayashi I, Morigaki K. et Nitta S., J. Phys. Soc. Japan, 50, 2961 (1981).

Hirose M., Taniguchi M. et Osaka Y., J. Appl. Phys. 50, 377 (1979).

Hoffmann H., J. Appl. Phys., 18, 427 (1979).

Hoheisel B., Fischer R. et Stuke J., Proc. 9th. Int. Conf. on Amorph. and Liqu. Semicond., J. de Phys. 42, C4, 819 (1981).

Hudgens S.J., Phys. Rev. B, 14, 1547 (1976).

Ioffe A.F. et Regel A.R., Prog. Semicond. 4, 237 (1960).

Joannopoulos J.D., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 781 (1980).

Jones D.I., Le Comber P.G. et Spear W.E., Phil. Mag., 36, 541 (1976).

Jones D.I., Spear W.E., Le Comber P.G., S. Li et Martins R., Phil. Mag. B, 39, 147 (1979).

John P.K., Wong S.K., Gogna P.K. et Tong B.Y., 9th. Int. Conf. on Amorph. and Liqu. Semicond., J. de Phys. 42, C4, 639 (1981).

Jousse P. Viktorovitch, L. Vieux-Rochaz et Chenevas-Paule, A., J. Non Cryst.Solids, 35-36, 767 (1980).

Kalbitzer S., Muller G., Le Comber P.G. et Spear W.E., Phil. Magn. B, 41, 439 (1980).

Kalem S., Chevallier J., AL-Dallal S. et Bourneix J., 9th. Int. Conf. on Amorph. and Liqu. Semiconduct., J. de Phys., 42, C4, 361 (1981).

Knights J.C. et Davis E.A., J. Phys. Chem. Solids, 35, 543 (1974).

Knights J.C., Biegelsen D.K. et Solomon I., Solid State Commun. 22, 133 (1977).

Knotek M.L., Solid State Comm., 17, 1431 (1975).

Konagai M. et Takahashi K., Appl. Phys. Lett. 7, 599 (1980).

Kruehler W.W., Plaettner R.D., Moeller M., Rauscher B., Stetter W., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 333 (1980).

Lewis A.J., Phys. Rev. B, 14, 658 (1976).

Le Comber P.G., Madan A. et Spear W.E., J. Non Cryst. Solids, 11, 219 (1972).

Loveland R.J., Spear W.E. et Al-Sharbaty, J. Non Cryst. Solids, 13, 55 (1973/74).

Licciardello D.C. et Thouless D.J., J. Phys. C., Solid State Phys. 8, 4157 (1975).

Lucovsky G., Nennanich R.J. et Knights J.C., Phys. Rev. B, 19, 2064 (1979).

Lucovsky G., Solid State Commun. 29, 571 (1979).

Lucovsky G., Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors, Proc. of Kyoto, Summer Ins., Kyoto, Japan, Edité par F. Yonezawa, 87 (1980).

Lukes T., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 470 (1972).

Madan A., Le Comber P.G. et Spear W.E., J. Non Cryst. Solids, 20, 239 (1976).

Madan A., Ovshinsky S.R. et Benn E., Phil. Mag. B., 40, 259 (1979).

Madan A., Mc Gill J.,Czubtyj W., Yang J., Ovshinsky S.R., Appl. Phys. Lett., 2, 826 (1980).

Madan A., Ovshinsky S.R., Czubtyj W., Shur M., J. Elect. Mat. 2, 385 (1980).

Matsumura H., Nakagome Y. et Furufawa S., Appl. Phys. Lett. 6, 439, (1980).

Mehra R.M., Agrawal S.C., Rani S., Shyam R., et Mathur P.C., J. Non Cryst. Solids, 43, 345 (1981).

Miller A. et Abrahams S., Phys. Rev., 120, 745 (1960).

Morigaki K., Dunstan D.J., Cavenett R.C., Dawson P., Nicholls J.E., Nitta S. et Shimakawa K., Solid State Commun. 26, 981 (1978).

Mariette H., Chevallier J. et Leroux-Hugon P., Phys. Rev. B, 21, 5706 (1980).

Mariette H., Thèse d'Etat, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, (1981).

Morigaki K., Sano Y. et Hirabayashi I., Solid State Commun. 39, 947 (1981).

Moustakas T.D. et William Paul, Phys. Rev. B, 16, 1564 (1977).

Moustakas T.D., Solid State Commun., 35, 745 (1980).

Mott N.F. et Twose W.D., Adv. Phys. 10, 107 (1961).

Mott N.F., Adv. Phys. 16, 49 (1967).

Mott N.F., Phil. Mag. 19, 835 (1969).

Mott N.F., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 1 (1972).

Mott N.F., Phil. Mag., 26, 1015 (1972).

Mott N.F., Phil. Mag., 35, 111 (1977).

Mott N.F., Phil. Mag., 36, 413 (1977).

Mott N.F. et Massey H.S.W., The theory of atomic collisions (3ème edn), Clarendon Press, Oxford, p. 86.

Mott N.F. et Davis E.A., Electronic Processes in Non-Crystalline Materials (2ème ed.) Clarendon Press, Oxford (1979).

Mott N.F., Phil. Mag., B, 44, 265 (1981).

Nagels, Amorphous Semiconductors, édité par M.H. Brodsky, Spinger-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1979).

Nashashibi T.S., Austin I.G. et Searle T.M., Phil. Mag., 20, 831 (1977).

Noolandi J., Hong K.M. et Street R.A., Solid State Commun., 34, 45 (1980).

Paesler M.A. et William Paul, Phil. Mag., B, 41, 393 (1980).

Pai D.M. et Enck R.C., Phys. Rev. B 11, 5163 (1975).

Pankov J.J. et Carlson D.E., Appl. Phys. Lett., 29, 620 (1976).

Pankov J.I. et Carlson D.E., Proc. 7th. Int. Conf. Amorph. and Liqu. semicond., ed. W.E. Spear (CIC L, Edinburg) 402 (1977).

Pawlik J.R. et Paul W., Proc. of the 7th. Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors, édité par W.E. Spear (Université d' Edinburgh : CICL) 437 (1977).

Perrin J. et Solomon I., J. Non Cryst. Solids, 37, 407 (1980).

Plättner R.D., Krühler W.W., Rauscher B., Stetter W. et Grabmaier G., Proc. photovoltaïc solar energy conf. Berlin (1979).

Overhof H. et Beyer W., J. Non Cryst. Solids, 35-36, 375 (1980).

Rose A., Concepts in photoconductivity and allied problems (Interscience, New York), 1963, ou (Robert E. Krieger pub.comp. New York) 1978.

Sanderson R.T., Chemical periodicity (Reinhold Publishing Corp. New York) 16-56, (1960).

Schlönhammer K., Phys. Lett. A 36, 181 (1971).

Seager C.H. et Pike G.E., Phys. Rev. B, 10, 1435 (1974).

Searle T.M., Nashashibi T.S. et Austin I.G., Phil. Mag. B, 39, 389 (1979).

Sharklee K.L. et Nahory R.E., Phys. Rev. Lett., 24, 942 (1970).

Shanks H., Fang C.J., Ley L., Cardona M., Demond F.J. et Kalbitzer S., Phys. Statu Solidi (b), 100, 43 (1980).

Slater J.C., Quantum theory of molecules and solids, 1, Mc Graw-Hill, New York, (1963).

Solomon I, Dietle T. et Kaplan D., J. Phys. (Paris) 39, 1241 (1978).

Solomon I., Perrin J., Bourdon B., Int. Phys. Conf. Ser. 43, 21, 689, (1979).

Spear W.E. et Le Comber P.G., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 1727 (1972).

Spear W.E., Adv. Phys. 23, 523 (1974).

Spear W.E., Proc. of the 5th. Conf. on Amorphous and Liquid Semicond. Garmisch - Partenkirchen (Taylor and Francis, London, 1974), 1, 1973.

Spear W.E., Loveland R.J. et Al Sharbaty A., J. Non Cryst. Solids, 15, 410 (1974).

Spear W.E., P.G. Le Comber, Phil. Mag., 33, 935 (1976).

Spear W.E., Allan D., Le Comber P.G. et Gharth A., Phil. Mag., B, 41, 419 (1980).

Spear W.E., Haifa Al-Ani et Le Comber P.G., Phil. Mag., 43, 781 (1981).

Staebler D.L. et Wronski C.R., Appl. Phys. Lett. 28, 671 (1976).

Stern F., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 954 (1972).

Street R.A., Phil. Mag., B, 37, 35 (1978).

Street R.A., Knights J.C. et Biegelsen D.K., Phys. Rev. B, 18, 1880, (1978).

Street R.A., Biegelsen D. et Stuke J., Phil. Mag., B, 40, 451 (1979).

Street R.A., Phys. Rev. B, 21, 5775 (1980).

Street R.A., Phys. Rev. B, 23, 861 (1981).

Tanielian M., Fritzsche H., Tsai C.C. et Symablisty E., Appl. Phys. Lett., 33, 353 (1978).

Tauc J., The Optical Properties of Solids (ed. F. Abeles), p. 277, North Holland, Amsterdam.

Thomas P.A., Brodsky M.H., Kaplan D. et Lepine D., Phys. Rev. B, 18, 3058 (1978).

Toulouse G., C.R. Acad. Sci., Paris, 280, 629 (1975).

Tsang C. et Street R.A., Phil. Mag. B., 37, 601 (1978).

Tsai C.C. et Fritzsche H., Solar energy Mat. I, 29 (1979).

Tsu R., Izu M., Ovshinsky S.R. et Pollak F.H., Solid State Commu., 36, 817 (1980).

Voget-Grote U., Kummerle W., Fischer R. et Stuke J., Phil. Mag., 41, 127 (1980).

Watkin G.D. et Corbett J.W., Phys. Rev. A, 138, 543 (1965).

Wieser K., J. Non Cryst. Solids, 8-10, 922 (1972).

Williams R.H., Varma R.R., Spear W.E. et Le Comber P.G., J. Phys. C, 12, L 209 (1979).

Yoshino S. et Okazaki M., J. Phys. Soc. Japan, 43, 415 (1977).

Zanzucchi P.J., Wronsky C.R. et Carlson D.E., J. Appl. Phys. 48, 5227 (1977).

Réalisé avec le concours du Service Imprimerie de la 5ème Circonscription
1, Place Aristide-Briand – 92190 Meudon – Tél. 534 75 50 – Télex 204135